

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS  
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ALGINATO DE SÓDIO MODIFICADOS COM  
UREIA E RETICULADOS COM CÁLCIO OU ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA USO  
EM EMBALAGENS DE MUDAS**

NIVALDO RAMOS JÚNIOR

JOINVILLE – SC

2024

**NIVALDO RAMOS JÚNIOR**

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ALGINATO DE SÓDIO MODIFICADOS COM  
UREIA E RETICULADOS COM CÁLCIO OU ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA USO  
EM EMBALAGENS DE MUDAS**

Trabalho de dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Processos, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), sob orientação da professora Dra. Denise Abatti Kasper Silva e co-orientação da profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin

JOINVILLE – SC

2024

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

R175f	<p>Ramos Júnior, Nivaldo Filmes biodegradáveis de alginato de sódio modificados com ureia e reticulados com cálcio ou ácidos carboxílicos para uso em embalagens de mudas / Nivaldo Ramos Júnior; orientadora Dra. Denise Abatti Kasper Silva; coorientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin. – Joinville: UNIVILLE, 2024.</p> <p>79 p.: il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)</p> <p>1. Alginato de sódio. 2. Embalagens. 3. Embalagens flexíveis. 4. Biodegradação. I. Silva, Denise Abatti Kasper (orient.). II. Pezzin, Ana Paula Testa (coorient.). III. Título.</p> <p>CDD 620.192</p>
-------	---

## Termo de Aprovação

**“Filmes Biodegradáveis de Alginato de Sódio Modificados com Ureia e Reticulados com Cálcio ou Ácidos Carboxílicos para Uso em Embalagens de Mudas”**

por

Nivaldo Ramos Junior

**Banca Examinadora:**

Profa. Dra. Denise Abatti Kasper Silva  
Orientadora (UNIVILLE)

Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Coorientadora (UNIVILLE)

Profa. Dra. Kátiusca Wessler Miranda  
(BioCell)

Profa. Dra. Michele Cristina Formolo Garcia  
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Denise Abatti Kasper Silva  
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 25 de abril de 2024.

## **AGRADECIMENTOS**

Dedico essa conquista a toda minha família, minha mulher Maria Augusta, meu pai Nivaldo Ramos, minha mãe Denise Ramos e meu irmão Bruno Ramos, que foram, são e sempre serão primordiais em minha vida.

Aos professores da Univille em especial Prof Dr<sup>a</sup> Denise Abbatti e Prof Dr<sup>a</sup> Ana Paula Pezzin por toda paciência, ajuda e ensinamentos.

A Deus que sempre nos guia pro caminho certo e nos dá força quando tudo parecia perdido.

Aqueles que nos deixaram durante a trajetória, avós, avô e em especial meu tio Nívio Ramos que no primeiro semestre do mestrado na pandemia nos deixou.

Aos amigos que acreditaram que era capaz e sempre incentivaram a seguir nesse caminho.

## RESUMO

### FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ALGINATO DE SÓDIO MODIFICADOS COM UREIA E RETICULADOS COM CÁLCIO OU ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA USO EM EMBALAGENS DE MUDAS

A substituição das embalagens a base de petróleo por materiais biodegradáveis, contribui significativamente para o desenvolvimento e compreensão de materiais poliméricos derivados de fontes renováveis, como o alginato de sódio, que apresenta propriedades intrínsecas de biodegradação e é amplamente disponível a partir de algas marinhas. Ao modificar este material com ureia e reticulá-lo com cálcio, busca-se não apenas melhorar suas propriedades físicas, mas também explorar a possibilidade de criar embalagens mais sustentáveis e eficientes, uma vez que esses materiais apresentam potencial para degradação em condições ambientais naturais, minimizando o impacto negativo no meio ambiente e nos ecossistemas. Além disso, oferece uma alternativa viável e sustentável para embalagens, promovendo práticas mais responsáveis e alinhadas com os princípios da economia circular. O presente trabalho teve como objetivo produzir filmes de alginato de sódio modificados com ureia e reticulados com cálcio, ácido fumárico ou ácido adípico, avaliando as propriedades físico-químicas, termomecânicas e de degradação no solo visando o uso em embalagens de mudas. Foram utilizadas concentrações de 27% (m/m) de ureia em relação à massa de alginato num sistema de refluxo. O percentual do plastificante glicerol utilizado foi de 10% (m/m), aplicado num sistema de agitação contínua com intuito de melhorar propriedades de flexibilidade dos filmes. Para a reticulação com cloreto de cálcio, ácido fumárico e adípico utilizou-se 3% e 10% m/m por imersão, lavados e secos novamente. Esta etapa teve como objetivo promover a formação de redes tridimensionais, criando uma estrutura rígida e resistente. Além disso, os filmes produzidos foram caracterizados por FTIR, TGA antes e após ensaios de biodegradação em solo. A análise dos espectros de FT-IR revelou que a ureia e o glicerol permanecem presentes nos filmes até a etapa de tratamento com solução de cálcio, sugerindo que a ureia não altera significativamente o alginato, mas contribui para a rigidez dos filmes, o que afeta a realização do ensaio DMA devido à baixa flexibilidade. As análises térmicas por TGA e DSC mostraram que os filmes modificados e reticulados possuem maior resistência à degradação térmica, indicando maior estabilidade a temperaturas elevadas. FT-IR também evidenciou a formação de ligações cruzadas entre os grupos funcionais do alginato de sódio, glicerol e agentes reticulantes, como o ácido adípico e o ácido fumárico, influenciando as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos filmes. Os resultados de biodegradabilidade mostraram uma redução significativa na massa dos filmes.

**Palavras-chave:** Alginato de sódio, filmes, reticulação química e biodegradação.

## ABSTRACT

### BIODEGRADABLE SODIUM ALGINATE FILMS MODIFIED WITH UREA AND CROSS-LINKED WITH CALCIUM OR CARBOXYLIC ACIDS FOR USE IN SEEDLING PACKAGING

The replacement of petroleum-based packaging with biodegradable materials is driving the development and understanding of polymeric materials derived from renewable sources, such as sodium alginate. Sodium alginate, with its intrinsic biodegradability, is abundantly available from marine algae. By modifying this material with urea and cross-linking it with calcium, the aim is not only to enhance its physical properties but also to explore the potential for creating more sustainable and efficient packaging solutions. These materials show promise for degradation under natural environmental conditions, thus minimizing negative impacts on the environment and ecosystems. Additionally, they offer a viable and sustainable alternative for packaging, supporting more responsible practices aligned with circular economy principles. The aim of this study was to produce sodium alginate films modified with urea and cross-linked with fumaric and adipic acids, evaluating their physicochemical, thermomechanical, and soil degradation properties for use in seedling packaging. Urea was used at a concentration of 27% (m/m) relative to the alginate mass in a reflux system. Glycerol was used as a plasticizer at 10% (m/m) in a continuously stirred system to improve film flexibility. Crosslinking with calcium chloride, fumaric acid, or adipic acid at 3% and 10% (m/m) was carried out by immersion, followed by washing and drying, to promote the formation of a rigid, three-dimensional network structure. The films were characterized by FTIR, TGA, DSC, DMA and degradation tests in soil. FTIR spectra revealed that urea and glycerol remain present in the films until the calcium treatment stage, suggesting that urea does not significantly alter alginate, but contributes to film rigidity, affecting DMA testing due to reduced flexibility. Thermal analyses by TGA and DSC indicated that the modified and cross-linked films exhibit greater thermal degradation resistance, demonstrating enhanced stability at elevated temperatures. FTIR also highlighted the formation of cross-links between the functional groups of sodium alginate, glycerol, and cross-linking agents such as adipic and fumaric acids, affecting the mechanical and viscoelastic properties of the films. Biodegradability tests showed a significant reduction in film mass.

**Keywords:** Sodium alginate, films, chemical crosslinking, biodegradation.

## RESUMEN

### PELÍCULAS DE ALGINATO DE SODIO BIODEGRADABLES MODIFICADAS CON UREA Y RETICULADAS CON CALCIO O ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA USO EN ENVASES DE PLANTAS

Reemplazar los contenedores perdidos a base de petróleo con materiales biodegradables contribuye significativamente al desarrollo y compresión de materiales poliméricos derivados de fuentes renovables, como el alginato de sodio, que tiene propiedades de biodegradación intrínsecas y está ampliamente disponible en las algas marinas. Al modificar este material con urea y reticularlo con calcio, buscamos no sólo mejorar sus propiedades físicas, sino también explorar la posibilidad de crear contenedores más sostenibles y eficientes, ya que estos materiales tienen potencial de degradación en condiciones ambientales naturales, minimizando el impacto negativo sobre el medio ambiente y los ecosistemas. Además, ofrece una alternativa viable y sostenible al packaging, fomentando prácticas más responsables y alineadas con los principios de la economía circular. El presente trabajo tiene como objetivo producir películas de alginato de sodio modificado con urea y reticulado con calcio, ácido fumárico o ácido adípico, evaluando sus propiedades fisicoquímicas, termomecánicas y de degradación del suelo con miras a su uso en empaque de plántulas. Se utilizarán concentraciones del 27% (m/m) de urea con relación a la masa de alginato en un sistema de reflujo. El porcentaje de plastificante glicerol utilizado fue del 10% (m/m), aplicado en un sistema de agitación continua con el fin de mejorar las propiedades de flexibilidad de las películas. Para la reticulación con cloruro de calcio, ácido fumárico y adípico se utilizan por inmersión 3% y 10% m/m, se lavan y se secan nuevamente. Este paso tiene como objetivo promover la formación de redes tridimensionales, creando una estructura rígida y resistente. Además, las películas producidas fueron caracterizadas por FTIR, TGA antes y después de las pruebas de biodegradación en suelo. El análisis de los espectros FT-IR revela que la urea y el glicerol permanecen presentes en las películas hasta la etapa de tratamiento con solución de calcio, lo que sugiere que la urea no altera significativamente el alginato, pero contribuye a la rigidez de las películas, lo que afecta el rendimiento del Prueba DMA debido a la baja flexibilidad. Los análisis térmicos por TGA y DSC mostraron que las películas modificadas y reticuladas tienen mayor resistencia a la degradación térmica, lo que indica mayor estabilidad a altas temperaturas. FT-IR también muestra la formación de enlaces cruzados entre los grupos funcionales del alginato de sodio, glicerol y agentes reticulantes, como el ácido adípico y el ácido fumárico, que influyen en las propiedades mecánicas y viscoelásticas de las películas. Los resultados de biodegradabilidad mostraron una reducción significativa en la masa de las pieles.

**Palabras clave:** Alginato de sodio, películas, entrecruzamiento químico y biodegradación.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sequências de unidade M e G na estrutura de alginato de sódio.....	19
Figura 2 – Fluxograma técnica casting.....	23
Figura 3 - Reticulação de alginato no modelo "caixa de ovo".....	24
Figura 4 – Estrutura química do ácido adípico.....	25
Figura 5 – Estrutura química do ácido fumárico.....	26
Figura 6 – Estrutura química da ureia.....	27
Figura 7 - Fluxograma dos processos usados nesse estudo.....	30
Figura 8 - Sistema de refluxo.....	31
Figura 9 - Amostra de alginato modificado com 27%(m/m) de ureia.....	34
Figura 10 – Espectros FTIR do alginato modificado com ureia (AlgUr) e Ureia (U).....	36
Figura 11 – Espectros FTIR de filmes em base alginato alginato (Alg), alginato modificado com ureia (AlgUr) (b) e glicerol puro (G).....	38
Figura 12 - Espectros FTIR de filmes base alginato (AlgGli) e alginato modificado com ureia (AlgUrGli) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de íons $Ca^{2+}$ .....	40
Figura 13 - Espectros FTIR de filmes base alginato (AlgGli) e alginato com ácido fumárico (AlgGliFu) contendo 10% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.....	41
Figura 14 - Espectros FTIR de filmes base alginato (AlgGli) e alginato com ácido adípico (AlgGliAd) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.....	42
Figura 15 - Espectros FTIR de filmes base alginato modificado com ureia (AlgGliUr) e alginato com ácido fumárico (AlgGliUrFu) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.....	43
Figura 16 - Espectros FTIR de filmes base alginato modificado com ureia (AlgGliUr) e alginato com ácido adípico (AlgGliUrAd) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.....	43
Figura 17 – Análise termogravimétrica – TGA dos filmes de alginato de sódio modificado e não modificado com ureia e reticulados com cálcio 3 e 10% m/m.....	44
Figura 18 – 1ª Derivada da análise termogravimétrica – DTG dos filmes de alginato de sódio modificado e não modificado com ureia e reticulados com cálcio 3 e 10% m/m.....	45
Figura 19 – Análise termogravimétrica – TGA dos filmes de alginato de sódio reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	47

Figura 20 – 1ª Derivada da análise termogravimétrica – DTG dos filmes de alginato de sódio reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	47
Figura 21 – Análise termogravimétrica – TGA dos filmes de alginato de sódio modificados com ureia e reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m .....	49
Figura 22 – 1ª Derivada da análise termogravimétrica – DTG dos filmes de alginato de sódio modificado com ureia e reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	50
Figura 23 – Curvas de DSC das amostras AlgGli reticuladas com íon $Ca^{2+}$ .....	51
Figura 24 – Curvas de DSC das amostras AlgGliAd e AlgGliFu 3% e 10% de concentração (m/m) de ácido.....	53
Figura 25 – Curvas de DSC das amostras AlgGliUrAd e AlgGliUrFu 3% e 10% de concentração (m/m) de ácido.....	55
Figura 26 – Módulo de armazenamento dos filmes de alginato de sódio com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	57
Figura 27 – Tangente do ângulo de perda – $Tan \delta$ , dos filmes de alginato de sódio com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	57
Figura 28 – Imagem dos filmes em 0, 21 e 42 dias.....	60

## LISTA DE ABREVIÇÕES

DSC – Calorimetria exploratório diferencial

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

TGA – Análise Termogravimétrica

DTG – Derivada primeira da termogravimetria

DMA – Análise dinâmico-mecânico

Alg – Alginato de sódio

Gli - Glicerol

Ur – Uréia

Ca – Cálcio

Fu – Ácido Fumárico

Ad – Ácido Adípico

Tg – Temperatura de transição vítrea

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Embalagens biodegradáveis.....	18
Quadro 2 – Aplicações do alginato.....	21
Quadro 3 – Identificação dos filmes para ensaio de biodegradação.....	60
Tabela 1 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG dos filmes reticulados com cálcio.....	45
Tabela 2 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG dos filmes reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	47
Tabela 3 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG dos filmes modificados com ureia e reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m.....	50
Tabela 4 – Picos endotérmico e exotérmico dos filmes reticulados com cálcio.....	52
Tabela 5 – Picos endotérmico e exotérmico dos filmes sem ureia reticulados com ácido.....	53
Tabela 6 – Picos endotérmico e exotérmico dos filmes com ureia reticulados com ácido.....	55
Tabela 7 – Valores do módulo de armazenamento e do $\text{Tan } \delta$ para filmes a 30°C.....	58

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
3.1	Embalagem de mudas de plantas .....	18
3.1.1	Embalagens biodegradáveis .....	19
3.2	Alginato de sódio .....	20
3.2.1	Filmes de alginato de sódio .....	22
3.2.2	Alginato modificado .....	23
3.3	Glicerol como agente plastificante.....	24
3.4	Técnica de “casting” .....	24
3.5	Reticulação do alginato .....	25
3.6	Biodegradação do filme de alginato de sódio em solo.....	28
3.7	Relevância do Nitrogênio e do cálcio para as plantas .....	29
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
4.1	Modificação do alginato .....	33
4.2	Preparação dos filmes.....	33
4.3	Caracterização do alginato com as modificações.....	34
4.4	Caracterização dos filmes à base de alginato e de alginato modificado ..	35
<b>5</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
5.1	Alginato modificado com ureia.....	36
5.1.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	37
5.2	Filmes de alginato .....	39
5.2.1	Espectroscopia de infravermelho - FTIR .....	39
5.2.2	Análise termogravimétrica – TGA.....	45

5.2.3	Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	52
5.2.4	Análise mecânica dinâmica – DMA .....	56
5.2.5	Ensaio de biodegradação .....	59
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em 2022 foram produzidos 13,7 milhões de toneladas de resíduo plástico no Brasil, com um média de 64 kg por habitante (REICLASAMPA, 2023). Aproximadamente 68% do lixo plástico gerado são destinados a aterros, 21% são descartados de forma irregular e apenas 1,28% é reciclado, ficando abaixo da média global de reciclagem que é de 9% (WWF, 2019).

O uso excessivo de materiais plásticos derivados de petróleo tem gerado grandes impactos ambientais e diversos debates. Alguns autores destacam a importância de pesquisas relacionadas à produção de filmes biodegradáveis como uma alternativa para a redução do impacto ambiental causado pelo uso de plásticos convencionais (SILVA *et al.*, 2018; GOMES *et al.*, 2019).

Em se tratando de embalagem de mudas e plantas o material mais utilizado é o polietileno. Para se ter uma ideia, houve uma produção de cerca de 662 mil toneladas, correspondendo a aproximadamente 8,8% de todo plástico produzido em 2012 (COLTRO; DUARTE, 2013).

Os filmes biodegradáveis são produzidos basicamente a partir de macromoléculas capazes de formar matrizes contínuas e coesas. Dentre os diversos materiais existentes para a produção de filmes biodegradáveis, o alginato é um polissacarídeo que se destaca dos demais, em virtude de sua natureza termoestável e característica reológica ajustável. Ele tem sido aplicado não somente no setor alimentício, mas também no farmacêutico e químico. Nesse contexto, o alginato de sódio, um polímero natural extraído de algas marinhas, é utilizado como alternativa sustentável na produção de filmes biodegradáveis (TURBIANI, KIEACKBUSH E GIMENES, 2009).

A introdução de plastificantes e reticulantes em filmes de alginato de sódio é uma prática essencial para aprimorar suas propriedades físicas e mecânicas, como destacado por Souza *et al.* (2015), uma vez que a inclusão de plastificantes é crucial para aumentar a flexibilidade do filme, evitando a rigidez excessiva e melhorando a capacidade de conformação do material. Além disso, a presença de reticulantes desempenha um papel significativo na formação de ligações cruzadas na matriz polimérica do alginato, fortalecendo a estrutura do filme e proporcionando aumento na resistência mecânica e estabilidade dimensional (SILVA *et al.*, 2018).

A aplicação direta de fertilizantes no solo sem técnicas de controle de liberação pode levar a perdas significativas de nutrientes devido à ação rápida da urease como Kausar *et al.* (2015) e Zeng *et al.* (2019). Os autores enfatizam que essa rápida conversão leva à volatilização

da amônia, resultando em perdas consideráveis de nitrogênio, um nutriente essencial para o crescimento das plantas. O uso de técnicas de liberação controlada, como revestimentos ou formulações encapsuladas, é crucial para retardar a liberação de nutrientes, protegendo-os da ação da urease e permitindo uma disponibilidade gradual ao longo do tempo (DIAS *et al.* (2017) e WANG *et al.* (2020).

Sabe-se que a adição de nitrogênio em filmes de alginato de sódio pode resultar em melhorias significativas nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e dureza, além de melhorar a barreira contra gases e umidade (SILVA *et al.*, 2020). Por outro lado, materiais ricos em carbono e nitrogênio e outros minerais podem ser úteis para o desenvolvimento de mudas e plantas, isso porque esses nutrientes (C, N, e minerais) são importantes para a síntese de moléculas que garantem a estabilidade e a resistência da planta.

Nesse contexto, este trabalho buscou gerar uma alternativa para filmes de revestimento de mudas, usando o alginato modificado com ureia como fonte de C e N avaliando propriedades físico-químicas, termomecânicas e de degradação no solo para identificar o potencial do material para esse fim.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Produzir filmes biodegradáveis ativos para uso em embalagens de mudas de plantas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- a) Produzir um biofilme capaz de liberar ureia durante a sua decomposição no solo empregando a modificação química do alginato com ureia;
- b) Caracterizar o biofilme produzido;
- c) Modificar as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos a partir da reticulação com cálcio, ácido fumárico ou ácido adípico adípico;
- d) Acompanhar o processo de biodegradação dos filmes empregando técnicas de caracterização química e térmica.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Embalagem de mudas de plantas

As embalagens de mudas de plantas são um importante componente na produção de mudas saudáveis e de alta qualidade. No entanto, existem alguns problemas comuns associados a essas embalagens no Brasil. Segundo Castro *et al.* (2018), um dos principais problemas com as embalagens de mudas no Brasil é o uso excessivo de plástico não biodegradável. O descarte inadequado dessas embalagens pode causar sérios danos ao meio ambiente, além de contribuir para a poluição dos oceanos e solos. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) e a consultoria Maxiquim, em 2019 o Brasil consumiu aproximadamente 11,3 milhões de toneladas de plástico. Esses dados são baseados em informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e do Sindicato Nacional das Indústrias de Resinas Plásticas (SINPLAST).

Outro problema comum é o uso de materiais inadequados para a produção das embalagens. Conforme Batista *et al.* (2016), algumas embalagens são produzidas com materiais que não são resistentes o suficiente para proteger as mudas durante o transporte, resultando em perdas e prejuízos para os produtores.

Além disso, as embalagens muitas vezes não são projetadas para facilitar o manejo e a remoção das mudas. De acordo com Santos *et al.* (2021), embalagens difíceis de manusear podem levar a danos nas mudas durante a retirada da embalagem, o que pode afetar a qualidade final da planta.

Outro problema enfrentado pelas embalagens de mudas no Brasil é a falta de padronização e regulamentação. Segundo Barros *et al.* (2020), a falta de normas e especificações técnicas para a produção de embalagens de mudas dificulta a escolha dos materiais mais adequados, além de contribuir para a falta de segurança e qualidade das embalagens.

De acordo com Sanches *et al.* (2019), a produção de embalagens não biodegradáveis pode ser reduzida por meio da reutilização e reciclagem de materiais, contribuindo para a redução do impacto ambiental. Segundo Oliveira Filho *et al.* (2019), as embalagens de alginato de sódio se destacam por serem biodegradáveis, não-tóxicas e economicamente acessíveis.

### 3.1.1 Embalagens biodegradáveis

De acordo com Santos *et al.* (2021), o plástico biodegradável é uma alternativa promissora ao plástico convencional, pois é produzido a partir de fontes renováveis e se decompõe mais rapidamente no ambiente. Além disso, a produção de embalagens não biodegradáveis também tem sido alvo de estudos no Brasil, com o objetivo de buscar formas mais eficientes e sustentáveis de produção.

A partir das preocupações com o meio ambiente, o interesse pela pesquisa por polímeros biodegradáveis tem sido crescente (MAHALIK; NAMBIAR, 2010; IMRE; PUKÁNSZK, 2013; PEELMAN *et al.*, 2013). Estes materiais de natureza biodegradável são produzidos a partir de recursos alternativos e com menor consumo de energia (IMRE; PUKÁNSZK, 2013). De certa forma eles auxiliam na redução do volume de resíduos no meio ambiente por apresentar rápida degradação biológica, reduzem a quantidade de dióxido de carbono lançado na natureza, pois são obtidos a partir de recurso natural, podem também ser utilizados como substituto dos polímeros petroquímicos comumente utilizados (OJIJO; RAY, 2013).

Uma vasta lista de embalagens biodegradáveis surgem devido a necessidade ambiental como um todo (MACHADO *et al.*, 2013). No Quadro 1 há alguns exemplos de utilização usuais de embalagens biodegradáveis:

<b>Embalagem Biodegradável</b>	<b>Material</b>	<b>Aplicação Principal</b>	<b>Referência</b>
Vasos de fibra de coco	Fibra de coco prensada	Cultivo de mudas, plantas de interior e exterior.	Santos <i>et al.</i> , 2020
Papelão biodegradável	Papelão reciclado	Transporte e armazenamento de mudas e plantas.	Oliveira <i>et al.</i> , 2019
Tubete biodegradável	Materiais compostáveis (amido, PLA, etc.)	Cultivo e plantio de mudas, diminuindo o choque de transplante.	Mendes <i>et al.</i> , 2021
Potinho de papel	Papel	Produção e venda de mudas, facilmente plantado no solo.	Santos <i>et al.</i> , 2018
Película biodegradável	Materiais compostáveis (amido, PLA, etc.)	Cobertura de solo para proteção e retenção de umidade.	Rodrigues <i>et al.</i> , 2022

Quadro 1: Embalagens biodegradáveis

Fonte: O autor.

### 3.2 Alginato de sódio

O alginato é um polissacarídeo amplamente utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e biomédica devido às suas propriedades funcionais e biocompatibilidade. Sua estrutura polimérica consiste em uma cadeia principal de ácido algínico, formada por unidades de ácido gulurônico (G) e ácido manurônico (M), que estão intercaladas de forma irregular. Essas unidades estão conectadas por meio de ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  e  $\beta(1\rightarrow4)$  cis, além de ligações  $\alpha$ -L-guluronic  $\beta$ -D-mannuronic  $\beta(1\rightarrow2)$  (JIN *et al.*, 2019).

De acordo com Li *et al.* (2020), a estrutura polimérica do alginato pode ser modificada por meio de reticulação, que é um processo de ligação cruzada entre as cadeias poliméricas.

A reticulação pode ser realizada por meio de diferentes agentes químicos ou físicos, como por exemplo, íons metálicos, radiação e temperatura.

Outra característica importante da estrutura polimérica do alginato é a sua capacidade de formar géis em presença de íons divalentes, como o cálcio. De acordo com Liu *et al.* (2020), a formação do gel de alginato ocorre por meio da ligação cruzada entre as cadeias de ácido algínico, promovendo a formação de uma matriz tridimensional que confere ao material propriedades mecânicas e de liberação controlada de moléculas.

Devido às suas propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formar filmes transparentes e permeáveis a gases, o alginato de sódio é um biopolímero amplamente utilizado na produção de filmes, além de ser extraído a partir de fontes renováveis, como algas marinhas (PORTO, 2021)

Além disso, a estrutura polimérica do alginato (Figura 1) também influencia nas suas propriedades reológicas, como viscosidade e elasticidade. Segundo Jia *et al.* (2020), a viscosidade do alginato aumenta com o aumento do peso molecular e da concentração de ácido gulurônico na cadeia polimérica.

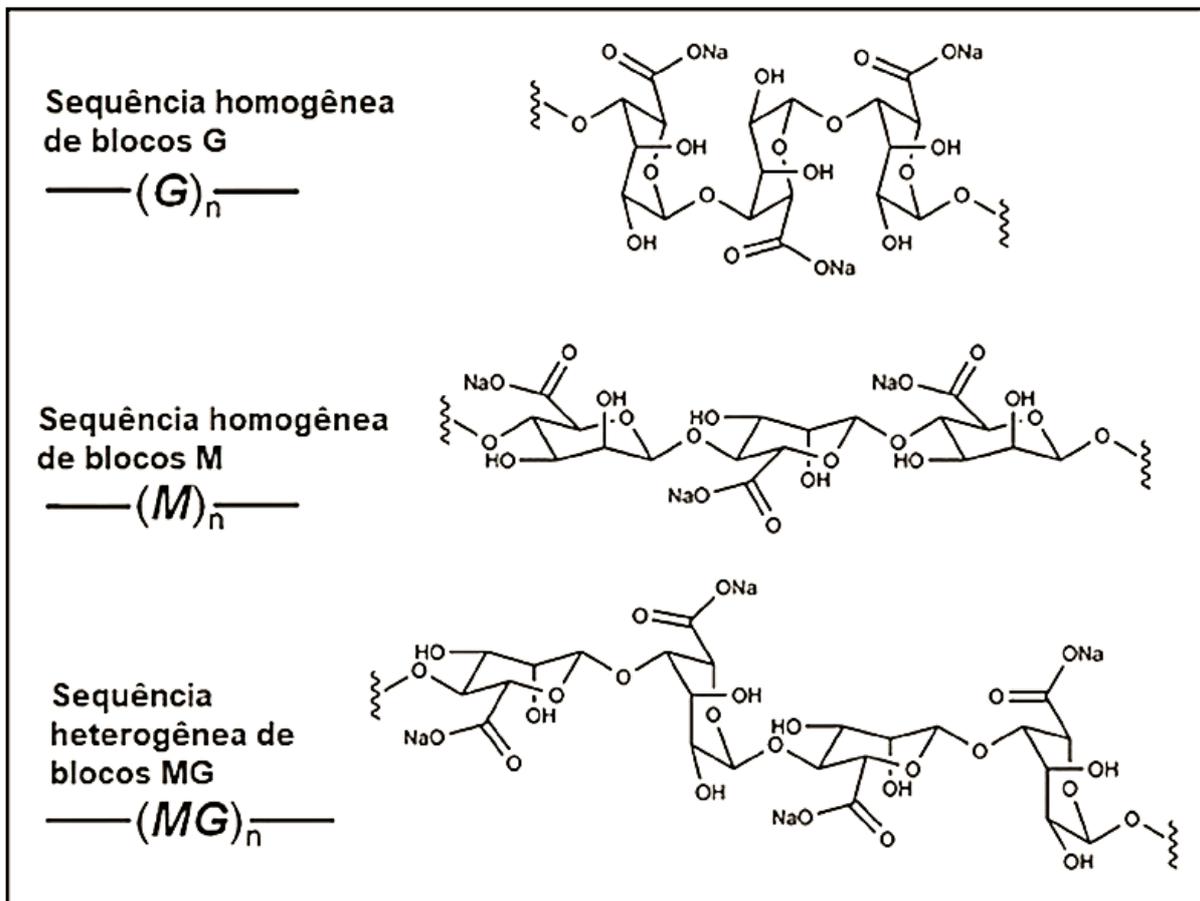


Figura 1 – Sequências de unidade M e G na estrutura de alginato de sódio

Fonte: FU *et al.*, 2011.

### 3.2.1 Filmes de alginato de sódio

Isabee *et al.* (2009) descreveram as propriedades do alginato de sódio e suas aplicações em diferentes áreas, incluindo a produção de filmes. Os autores destacaram que o alginato de sódio é um biopolímero promissor para a produção de filmes com propriedades de barreira e liberação controlada.

León-López *et al.* (2017) produziram filmes à base de alginato de sódio incorporados com extratos de plantas e avaliaram suas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que os filmes produzidos apresentaram resistência à tração e poderiam ser utilizados como materiais de embalagem com propriedades antioxidantes.

Para a produção do filme é necessário que se escolha o tipo de material que se irá trabalhar e um plastificante, como por exemplo, glicerol ou sorbitol (SARICAOĞLU; TURHAN, 2019).

Assim como ocorre com outros biopolímeros, como a quitosana, por exemplo, a melhor alternativa para a confecção de filmes de alginato de sódio é utilizá-lo juntamente com outro biopolímero (blendas) ou com a adição de outros materiais, pois se utilizado só, apresenta algumas limitações em suas propriedades de barreira e propriedades mecânicas (YANG *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2018).

Li *et al.* (2018) produziram filmes à base de alginato de sódio com a incorporação de nanopartículas de prata e avaliaram suas propriedades antimicrobianas. Os resultados mostraram que os filmes produzidos tinham uma alta atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

Qu *et al.* (2021) produziram filmes à base de alginato de sódio com a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio e avaliaram suas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados indicaram que os filmes produzidos tinham boa transparência, resistência à tração e poderiam ser utilizados como materiais de embalagem com propriedades fotocatalíticas.

Rehman *et al.* (2021) produziram filmes à base de alginato de sódio com a incorporação de celulose bacteriana e avaliaram suas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que os filmes produzidos tinham uma alta resistência à tração e poderiam ser utilizados como materiais de embalagem com propriedades de barreira.

### 3.2.2 Alginato modificado

Alguns métodos de modificação química e física do alginato são utilizados para melhorar suas propriedades e funcionalidades. Com isso, se têm demonstrado que modificações como a reticulação com cálcio ou a introdução de grupos funcionais, (como amida -CONH<sub>2</sub> e uretano -COO-NH-), podem alterar significativamente as características do alginato, incluindo sua solubilidade, capacidade de gelificação e biocompatibilidade (Sivashankari *et al.*, 2017).

Além disso, estudos de Y. Liu *et al.* (2019) e C. A. Ochoa-Villarreal *et al.* (2018) têm se concentrado na aplicação de modificações de alginato em diferentes campos. Por exemplo, a encapsulação de nutrientes e agroquímicos para liberação controlada no solo tem sido explorada para melhorar a eficiência na agricultura. Esses estudos destacam não apenas a versatilidade do alginato modificado, mas também seu potencial para promover a saúde das plantas, ao servir como um veículo de liberação de nutrientes ou agentes benéficos no solo.

Evidências sugerem que o alginato modificado possui uma gama de aplicações promissoras em diferentes indústrias, incluindo a farmacêutica, alimentícia e agrícola (COELHO *et al.*, 2016); (CHIELLINI *et al.*, 2018).

O Quadro 2 exemplifica diferentes modificações de alginato para diferentes aplicações em embalagens:

<b>Tipo de Modificação</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Reticulação com cálcio	Embalagens biodegradáveis	Johnson, A. <i>et al.</i> (2019).
Adição de nanofibras de celulose	Embalagens flexíveis e sustentáveis para produtos diversos	Wang, D. <i>et al.</i> (2021).
Modificação com polímeros	Embalagens biodegradáveis	Patel, C. <i>et al.</i> (2019).
Modificação com quitosana	Embalagens biodegradáveis e com propriedades antimicrobianas	Patel, C. <i>et al.</i> (2018).

Quadro 2 – Aplicações do alginato

Fonte: O autor.

### 3.3 Glicerol como agente plastificante

O uso de glicerol como plastificante em filmes de alginato de sódio tem sido utilizado devido à sua capacidade de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira do filme. A adição de glicerol pode melhorar a flexibilidade e a resistência à tração do filme, além de poder aumentar a capacidade de retenção de água e a barreira a gases (OLIVEIRA, 2021).

Um estudo realizado por Sánchez-González *et al.* (2011) avaliou o efeito da concentração de glicerol (0 a 40% em peso) nas propriedades de filmes de alginato de sódio. Os resultados mostraram que a adição de glicerol melhorou significativamente a flexibilidade e a resistência à tração do filme, sendo que a concentração ideal de glicerol foi de 10%. Vieira *et al.* (2016) investigou o efeito da adição de diferentes concentrações de glicerol (0 a 30% em peso) nas propriedades de filmes de alginato de sódio contendo óleo essencial de orégano. Os resultados mostraram que a adição de glicerol melhorou a flexibilidade e a resistência à tração do filme, além de aumentar a capacidade de retenção de água e a barreira a gases.

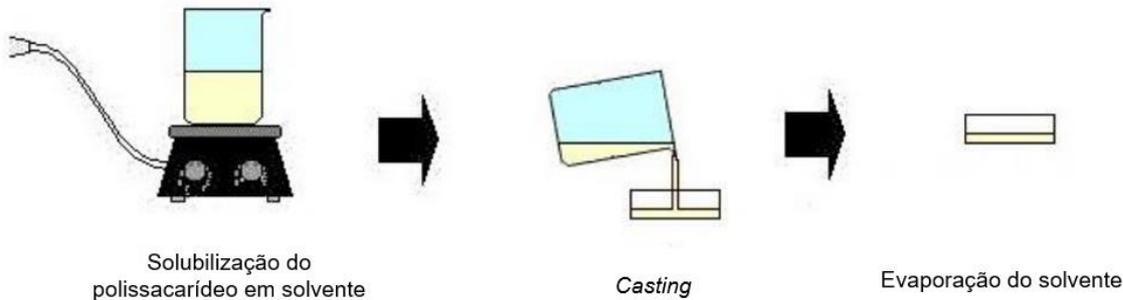
Outros estudos relatam que a adição de glicerol pode aumentar a degradação do filme de alginato de sódio em solo (LÓPEZ-CÓRDOBA *et al.*, 2012; ESQUERRE *et al.*, 2015). Isso ocorre porque o glicerol é um composto orgânico que pode ser facilmente metabolizado por microrganismos presentes no solo, favorecendo a degradação do filme.

### 3.4 Técnica de “casting”

A técnica de “casting” é bastante utilizada em fabricação de filmes biodegradáveis. O filme é formado a partir da necessidade que a macromolécula usada possua a capacidade de formar uma matriz contínua e coesa (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Essa técnica é baseada no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente uma placa de vidro) e submetida a evaporação (Figura 2). Após essa evaporação total do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento em estufa (AMBROSI *et al.*, 2008).

Nessa técnica, a espessura do filme exige bastante atenção, visto que ela é diretamente dependente da viscosidade da solução. No caso de soluções muito viscosas, a solução deve ser espalhada com algum equipamento para controlar a espessura da solução no suporte. Já em soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem. A

espessura influencia diretamente as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água (SOBRAL, 2000; MALI *et al.*, 2004; GALDEANO, 2007).



Fonte: (CAMPOS, 2017).

Figura 2 – Fluxograma técnica casting

Fonte: CAMPOS, 2017.

### 3.5 Reticulação do alginato

Segundo Zhu *et al.* (2019), o uso de filmes de alginato de sódio como fonte de nutrientes pode aumentar o crescimento de plantas em comparação com a adição de fertilizantes químicos ao solo e pode reduzir a lixiviação de nutrientes para o ambiente, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

A liberação controlada de nutrientes do filme de alginato de sódio pode ser influenciada por diferentes fatores, como o tamanho das partículas do filme, o teor de reticulante utilizado e o pH do solo. De acordo com Wei *et al.* (2017), o tamanho das partículas do filme pode afetar a taxa de liberação de nutrientes, sendo que partículas menores podem liberar nutrientes mais rapidamente. Além disso, a adição de reticulante em excesso pode afetar negativamente a liberação de nutrientes do filme, como demonstrado por Chen *et al.* (2019).

A forma mais tradicional de reticulação do alginato é a reticulação iônica, regularmente com cálcio. A propriedade mais interessante dos alginatos é sua capacidade de reagir com cátions metálicos polivalentes. Os íons estabelecem a associação cooperativa entre os blocos M e G, resultando em uma rede tridimensional onde podem ser embalados e coordenados. Esse arranjo é retratado como o modelo de "caixa de ovos" na Figura 3 (GRANT *et al.*, 1973).

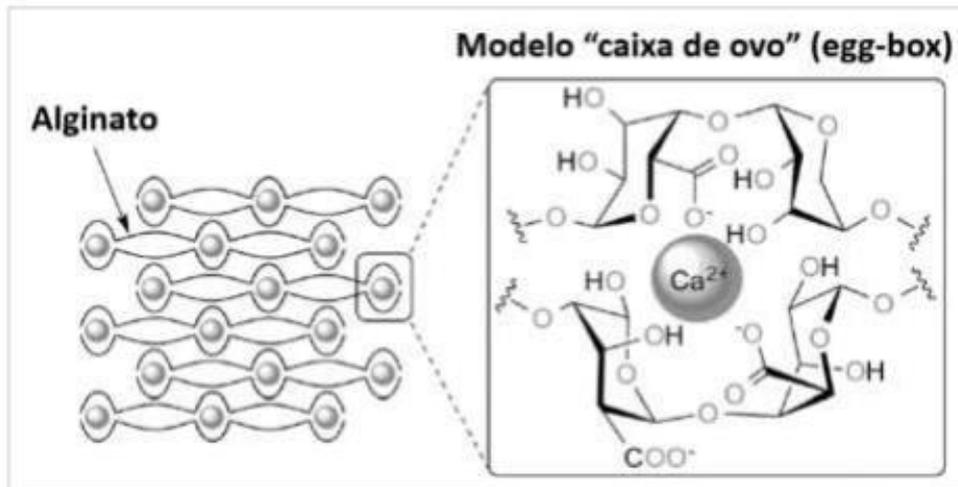


Figura 3: Reticulação de alginato no modelo "caixa de ovo"

Fonte: KÜHBECK *et al.*, 2015.

A reticulação do alginato de sódio com cálcio tem sido amplamente estudada e demonstrou melhorar significativamente as propriedades mecânicas e a estabilidade de filmes e hidrogéis de alginato (LEE *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021). De acordo com Cao *et al.* (2019), a adição de cálcio como reticulante de filmes de alginato de sódio pode melhorar significativamente a resistência à tração do filme, tornando-o mais resistente e durável.

De acordo com Du *et al.* (2019), a liberação de nitrogênio e cálcio do filme de alginato de sódio reticulado pode ocorrer de forma lenta e constante, o que pode aumentar a disponibilidade desses nutrientes para as plantas por um período prolongado. Além disso, o uso de filmes de alginato de sódio como fonte de nutrientes pode reduzir a necessidade de adição de fertilizantes químicos ao solo, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

O cloreto de cálcio  $\text{CaCl}_2$  utilizado como reticulante em polímeros sintéticos, como o poli(vinil álcool) (PVA), tem como função melhorar suas propriedades mecânicas e sua estabilidade térmica (KIM *et al.*, 2017). O cloreto de cálcio tem sido amplamente utilizado como reticulante em hidrogéis de polissacarídeos, como alginato, quitosana e gelatina, devido à sua capacidade de formar ligações iônicas com esses materiais, resultando em hidrogéis mais estáveis e com propriedades mecânicas melhoradas (DRAGET *et al.*, 2018).

Na busca por alternativa à reticulação iônica do alginato, verificou-se a utilização de glutaraldeído (HENNINK *et al.*, 2012). E, no caso da carboximetilcelulose houve a utilização de ácido cítrico (FAN *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2019), um ácido tricarbóxico e cujos grupos carboxilas reagiram com grupos hidroxilas presentes no polissacarídeos.

Neste trabalho prospectou-se o uso de ácidos dicarboxílicos para cumprir a função de reticulantes, especificamente, ácido adípico e ácido fumárico.

Para resolver o problema da estabilidade, a reticulação química tem sido empregada, utilizando reagentes como aldeídos, ácidos fumárico ou cítrico, e a epiclorigrina, sendo esta a mais utilizada em reações envolvendo derivados de celulose (KE *et al.*, 2014).

Conhecido quimicamente como ácido hexadióico, o ácido adípico é um ácido dicarboxílico de fórmula molecular  $C_6H_{10}O_4$ , possui dois grupos funcionais carboxila, como demonstra a Figura 4, que pode sofrer reações de polimerização, assim ele pode reagir com outros monômeros como o glicerol dando origem a poliésteres, como descrito por Brioude (2006). O ponto de fusão o ácido adípico é  $150,85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ALDRICH, 2023).

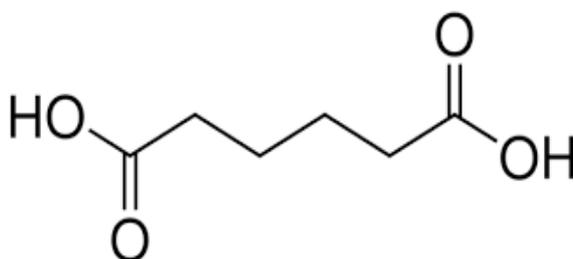


Figura 4 – Estrutura química do ácido adípico

Os ácidos carboxílicos, possuem grande facilidade de formarem ligações de hidrogênio graças ao seu grupo COOH (GOMES *et al.*, 2002). O ácido adípico pelo fato de não possuir toxicidade, o torna um substituinte ideal a outros potencialmete tóxicos ao solo, tal como glutaraldeído (CHEN *et al.*, 2008).

Chen *et al.* (2008) mostraram que o uso de ácido adípico comparado ao uso de ácido acético melhora as propriedades de resistência à tração e de alongação de esponjas e quitosana.

O ácido fumárico, também conhecido como ácido (E)-2-butanodioico ou trans-1,2-etilenodicarboxílico, é um dicarboxílico com quatro carbonos cuja fórmula molecular é  $C_4H_4O_4$ , representada na Figura 5. É uma molécula bastante estável à temperatura ambiente, com ponto de fusão a  $286-287^{\circ}\text{C}$ , apresentando-se sob a forma de cristais brancos não higroscópicos e pouco solúveis em água a  $25^{\circ}\text{C}$  (LÜDKE, 1993). Este encontra diversas aplicações na indústria,

sendo majoritariamente empregado como acidulante de bebidas e alimentos (FUJIMOTO, 2018).

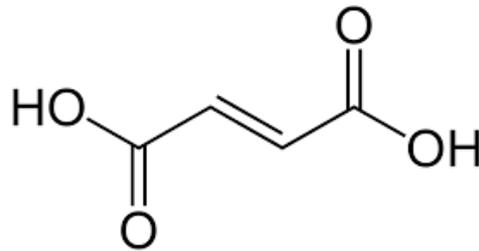


Figura 5 – Estrutura química do ácido fumárico

Esse tipo de reticulação promove a união das cadeias poliméricas a partir de ligações químicas com esses reagentes, com isso tem-se uma estrutura menos elástica, mais forte, e mais difícil de ser degradada, entretanto, assim como para o alginato, os reagentes para a reticulação química são, normalmente, bastante tóxicos e resíduos dessas substâncias podem causar danos ao organismo, sendo necessário estabelecer a quantidade ideal de uso para que não haja resíduos livres (HASANAH *et al.*, 2015).

### 3.6 Biodegradação do filme de alginato de sódio em solo

Ao avaliarem a decomposição do alginato de sódio em diferentes tipos de solos e sob diferentes condições de temperatura e umidade, Li *et al.* (2015) observaram que a decomposição do alginato de sódio foi mais rápida em solos com maior atividade biológica e em condições de maior umidade e temperatura.

Zhao *et al.* (2018) estudaram a decomposição do alginato de sódio em solos de diferentes origens geográficas e sob diferentes condições de pH e umidade. Os resultados indicaram que a decomposição do alginato de sódio foi mais rápida em solos com pH próximo à neutralidade e em condições de maior umidade.

A decomposição do alginato de sódio em solos contaminados com metais pesados foi avaliada por Yan *et al.* (2020). Os autores observaram que a presença de metais pesados no solo pode afetar negativamente a decomposição do alginato de sódio, mas que a adição de aditivos biológicos pode melhorar a degradação do polímero.

Zhang *et al.* (2021) avaliaram a decomposição do alginato de sódio em solos sob diferentes sistemas de manejo agrícola. Os autores observaram que a decomposição do

alginato de sódio foi mais rápida em solos sob sistemas de manejo orgânico, em comparação com solos sob sistemas de manejo convencional.

No caso da decomposição do alginato de sódio em solos sob diferentes níveis de contaminação por hidrocarbonetos foi observado que a presença de hidrocarbonetos no solo pode afetar negativamente a decomposição do alginato de sódio, e que a adição de microrganismos degradadores como – larvas (*Tenebrio molitor Linnaeus* e *Zophobas morio Fabricius*) e fungos (*Aspergillus* e *Penicillium*) - pode melhorar a degradação do polímero (Wang *et al.*, 2021).

### 3.7 Relevância do Nitrogênio e do cálcio para as plantas

A maior parte do nitrogênio do solo se encontra em combinações orgânicas, sendo essa forma indisponível para os vegetais. Uma alternativa de fornecer esse nutriente para as plantas é através do uso de adubos nitrogenados químicos como a ureia que é o fertilizante mais utilizado na agricultura (SOUSA; SILVA, 2009), devido o seu elevado teor de nitrogênio (45% de N) e o seu baixo custo por unidade do nutriente (URQUIAGA; MALAVOLTA, 2002).

A ureia é um produto sintético de fórmula  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  cuja composição apresenta unicamente os elementos N, C, H e O, conforme demonstra a figura 6 (Dias; Fernandes, 2006; Chagas, 2007). O ponto de fusão da ureia é 132,5 °C (PUBCHEM, 2014). A ureia apresenta-se na forma granulada e de cor branca, no entanto pode ser rosada conforme o processo de fabricação (MALAVOLTA, 2006).

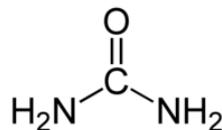


Figura 6 – Estrutura química da ureia

Do ponto de vista agrícola, a ureia tem como grandes vantagens o teor elevado de N (45%), o baixo custo de transporte, a alta solubilidade, a menor corrosividade, a compatibilidade com inúmeros outros fertilizantes e defensivos, a alta taxa de absorção foliar, ser prontamente disponível para as plantas e de fácil manipulação e, causar menor acidificação no solo (URQUIAGA; MALAVOLTA, 2002; CONTIN, 2007; CANTARELLA *et al.*, 2008; OI, 2008).

O nitrogênio é um elemento essencial para o crescimento das plantas e sua aplicação adequada pode influenciar significativamente a produção de culturas. A importância do

nitrogênio na nutrição das plantas produzi efeitos na síntese de proteínas e no metabolismo global delas (TAIZ; ZEIGER, 2010).

Já o Cálcio desempenha um papel crucial na manutenção da estrutura e integridade das células vegetais. A deficiência de cálcio pode levar a distúrbios fisiológicos nas plantas. Autores como White e Broadley (2003) exploram a importância do cálcio na nutrição das plantas e seu papel na regulação do crescimento, desenvolvimento e resistência a estresses.

Uma das abordagens utilizadas nesses estudos é a utilização de fertilizantes de liberação controlada. Segundo Chen *et al.* (2021), os fertilizantes de liberação controlada são capazes de liberar os nutrientes de forma gradual e prolongada, o que pode aumentar a eficiência de utilização desses nutrientes pelas plantas, além de reduzir perdas por lixiviação e volatilização.

Outra abordagem utilizada é a aplicação de nanomateriais como carreadores de nutrientes. Segundo Kumar *et al.* (2021), os nanomateriais podem ser utilizados como veículos para transporte de nutrientes, permitindo a liberação controlada desses nutrientes no solo e aumentando sua disponibilidade para as plantas.

Em pesquisas sobre materiais biológicos, a combinação de nitrogênio e cálcio tem sido explorada para o desenvolvimento de biomateriais avançados. Trabalhos de Chen *et al.* (2017) demonstra a utilização desses elementos na síntese de hidrogéis, implantes e *scaffolds* que apresentam propriedades mecânicas, biocompatibilidade e degradabilidade controlada.

#### **4 METODOLOGIA**

A Figura 7 demonstra as etapas do procedimento experimental usado neste estudo, desde a modificação do alginato (1ª etapa), até a formação e caracterização dos filmes (2ª etapa).

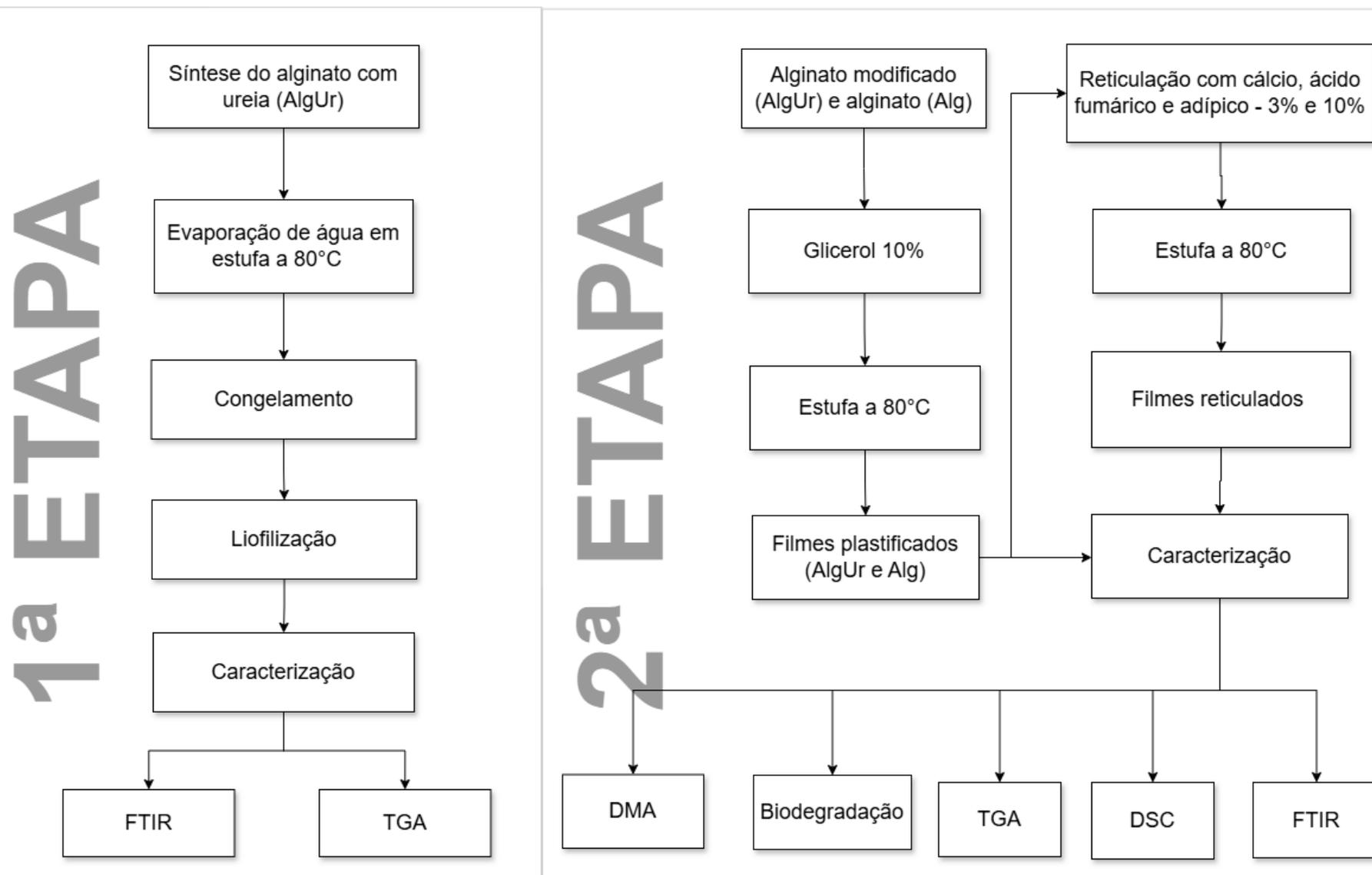


Figura 7 - Fluxograma dos processos usados nesse estudo

#### 4.1 Modificação do alginato

A modificação do alginato com ureia (AlgUr) foi feita através de um sistema de refluxo. Para isso, 6 g de alginato de sódio foram dissolvidos em 200 mL de água ultrapura do tipo 1 (Milli-Q) contendo 2,23 g de ureia (27% m/m), e essa mistura foi aquecida sob refluxo (Figura 8) a 50 °C por 3 horas, conforme delineado por Benettayeb *et al.* (2017). Após esse tempo, a amostra foi recolhida, dividida em 3 frascos, levado a estufa para evaporação de água a 80°C, congelada e liofilizada.

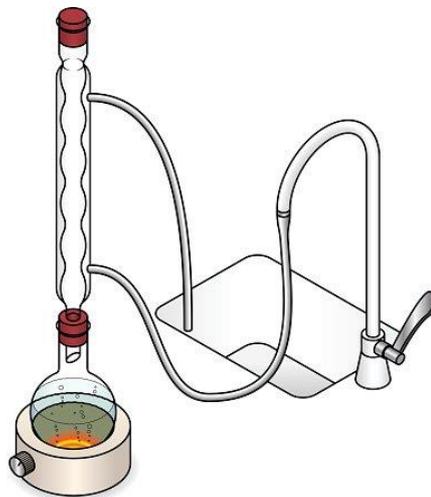


Figura 8 - Sistema de refluxo

Fonte: Zerniew, 2015.

#### 4.2 Preparação dos filmes

Foram preparados filmes de alginato de sódio puro (controle) e filmes de alginato de sódio modificado com ureia (Alg e AlgUr, respectivamente). Para isso, foi utilizado cloreto de cálcio como reticulante (3% e 10% m/m) e glicerol (10% m/m). E o procedimento seguiu de acordo com o realizado em trabalho anterior(WODTKE, APATI E SILVA, 2023).

Para isso, 2,5 g de polímero foram dissolvidos em 125 mL de água deionizada, sob agitação magnética moderada e  $T = (45 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após a total dissolução, foi acrescentado 0,250 g de glicerol, agindo como plastificante. Todo esse processo foi realizado sob agitação e temperatura de 50 °C.

Após a dissolução completa, a solução é dividida em 2 recipientes com 60 ml cada e então, aguardado alguns minutos até o acondicionamento, para levar a estufa por 6 h numa temperatura de 80 °C.

Assim que a secagem foi finalizada, os filmes foram acondicionados no dessecador por 48 h. Uma solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 3% m/m e outra com 10% m/m foi preparado em 300 mL de água destilada para fazer a reticulação. Os filmes (AlgCa e AlgUrCa) ficaram totalmente imersos por 10 minutos e em seguida foram lavados com água destilada para evitar o acúmulo de cristais formadores na camada do filme e levados a estufa por 6h numa temperatura de 30°C e 48h no dissecador para acondicionamento e preparação para caracterizá-los.

Os filmes reticulados com ácido foram preparados a partir de uma solução 2% (m/m) de Alg ou AlgUr, com diferentes quantidades ácido fumárico e adípico (3% e 10% m/m). Produziu-se filmes base Alg a partir de 5 g de alginato de sódio, que foram dissolvidos em 250 mL de água deionizada, sob agitação magnética moderada e  $T = 40\text{-}50^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após a total dissolução, essa mistura foi separada em dois béqueres diferentes, de modo a se obter uma solução contendo 3% e outra contendo 10% de ácido fumárico ou ácido adípico. Todo esse processo foi realizado sob agitação e temperatura de 50 °C. Essas soluções foram vertidas em placas de petri em quantidades de 10 a 15 mL. Essas placas foram mantidas em uma estufa a 80°C para a reação de reticulação, por 8 horas. Em seguida os filmes foram destacados para a caracterização.

### **4.3 Caracterização do alginato com as modificações**

a) Para ambas as modificações, foi realizada a caracterização por meio da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), localizado na Univille, utilizando-se um equipamento Perkin Elmer Frontier e aparato ATR, 32 varreduras para o intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

b) Análise termogravimétrica (TGA) - Esta técnica foi utilizada a fim de avaliar a estabilidade térmica dos filmes. Para isso, as amostras serão aquecidas de 25 a 600 °C a 10 °C/min, atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) num equipamento TGA-Q50 (TA Instruments) no Laboratório de Materiais da Univille. As curvas termogravimétricas (TG) e a 1ª derivada (DTG) foram obtidas pelo software TA Universal Analysis.

#### 4.4 Caracterização dos filmes à base de alginato e de alginato modificado

a) Os filmes produzidos foram caracterizados por meio do FTIR e do TGA, sob as mesmas condições descritas em 4.3.

b) Também foram caracterizados por DSC – As curvas de DSC serão obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), empregando-se cadinhos de alumínio hermeticamente fechados, contendo 4-5 mg de amostra. A faixa de temperatura utilizada será de 25 a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , a uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (TA Instruments DSC Q20). Os resultados serão analisados em software TA Universal Analysis e permitirá verificar o efeito das modificações do polímero sobre a  $T_g$  dos filmes.

c) A caracterização mecânica dos filmes foi realizada em um analisador dinâmico mecânico DMA da NETZSCH, modelo 980, instalado na UDESC *campus* Joinville, utilizando uma frequência de 2,5 Hz em uma faixa de temperatura de  $-90$  a  $130^\circ\text{C}$ . Foram usados corpos de prova na forma de filmes com dimensões de  $30 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ , o gás utilizado foi o nitrogênio e a taxa de aquecimento foi de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$

d) Para avaliar a biodegradação dos filmes, o solo foi preparado na univille misturando-se partes iguais de solo fértil, esterco de cavalo e areia de praia (4 mesh) e deixado envelhecer por 42 dias monitorando-se o pH (6,5 a 7,5) e a umidade (20 a 30%) (ASTM G160 – 98). A terra foi acondicionada em copos de Becker de 1 L com cerca de 15 cm de altura, sendo estes mantidos a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade de 85 a 95%.

Após a preparação do solo, os filmes foram recortados nas dimensões previstas em norma, secos em estufa com circulação de ar, por 24 h a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , pesados e então enterrados cada um num Becker. Esse ensaio foi realizado em duplicata. Após intervalos pré-estabelecidos, as amostras foram removidas do solo, cuidadosamente limpas com o auxílio de um pincel macio e o processo foi acompanhado por meio de inspeção visual, registro fotográfico e registro da massa dos filmes.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Alginato modificado com ureia

O alginato modificado com ureia apresentou uma aparência que combina características do alginato original com modificações introduzidas pela ureia. O material se manifesta como uma substância de cor amarela, com uma textura fina e quebradiça. A presença da ureia foi evidenciada pelo brilho e textura, conforme demonstra a Figura 9

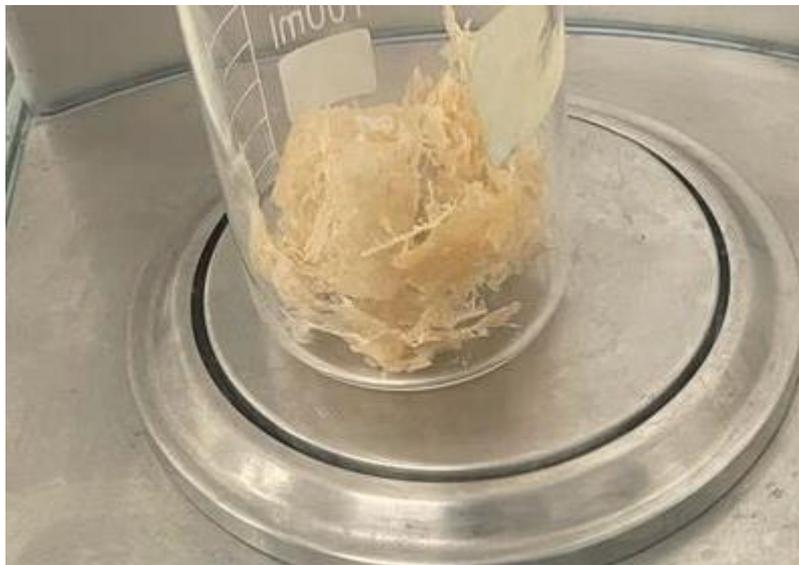


Figura 9 - Amostra de alginato modificado com 27% de ureia.

### 5.1.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros tanto do alginato quanto do alginato modificado podem ser observados na Figura 10.

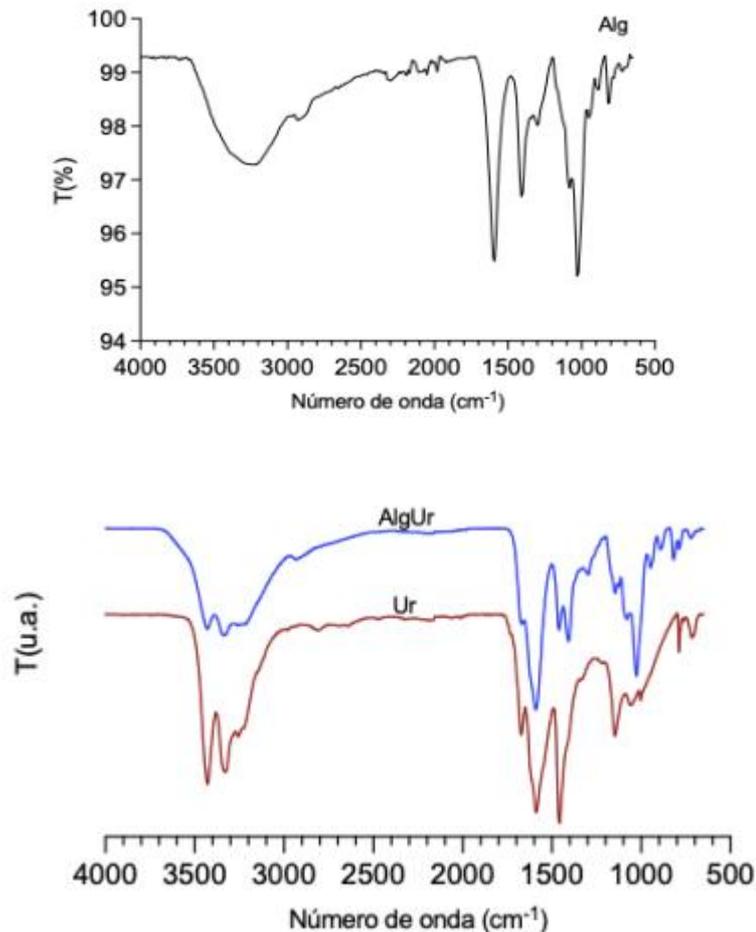


Figura 10 – Espectros FTIR do alginato (Alg), modificado com ureia (AlgUr) e Ureia (Ur)

Os principais picos do alginato foram a  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$  (OH),  $1700-1500\text{ cm}^{-1}$  (COO<sup>-</sup>),  $1500-1200\text{ cm}^{-1}$  (COO<sup>-</sup>) e  $1100-900\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C). Já no alginato modificado com ureia os picos foram maiores, sendo os principais a  $3400-3100\text{ cm}^{-1}$  (NH stretching),  $1700-1500\text{ cm}^{-1}$  (NH/COO<sup>-</sup>),  $1500-1300\text{ cm}^{-1}$  (C-N) e  $1100-900\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C). Estes resultados são semelhantes àqueles registrados por Benettayeb *et al.* (2017) para filmes desses mesmos polímeros. Os filmes de alginato ficaram mais quebradiços em relação aos filmes de alginato com ureia, que apresentaram um aspecto parecido com filmes de PVC de uso doméstico. Os filmes de alginato apresentaram uma coloração amarelada, já os filmes de alginato com ureia apresentaram uma coloração mais branca, levemente transparente. A ureia é uma fonte de proteína bruta, e as

proteínas são macromoléculas muito flexíveis, por causa da sua ligação peptídica, que é a união dos aminoácidos ligados por um grupo amina. Essas ligações simples com os grupos amina tem rotação livre, o que fornece essa flexibilidade para a cadeia (ALBERT *et al.*, 2017). O espectro apresenta uma banda entre 3600 - 3100  $\text{cm}^{-1}$  característica de estiramento O-H, a banda em 1590  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato (O-C-O), a banda em 1410  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a uma combinação entre o estiramento simétrico do grupo O-C-O e a deformação angular da ligação C-OH. Além disso, a região entre 1330 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  apresenta ombros e picos característicos do grupo piranose, como em 1297  $\text{cm}^{-1}$  associado à deformação angular de C-C-H e O-CH, em 1080 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  associados aos estiramentos C-O e C-C, respectivamente. A banda em 815  $\text{cm}^{-1}$  é relacionada a resíduos de ácido manurônico (LEAL *et al.*, 2008; KHWALDIA, M'RABET E BOULILA, 2022).

A figura 10 mostra os espectros registrados para a ureia (Ur) e o produto liofilizado, gerado entre alginato e ureia (AlgUr). A ureia duas bandas (dublete) entre 3500-3250  $\text{cm}^{-1}$  referente aos estiramentos N-H assimétrico e simétrico de amina primária, respectivamente (Stuart, 2005). A banda em 1675  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à carbonila (C=O) e identificada como banda de amida I, seguida da banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular do  $\text{NH}_2$  e da banda em 1458  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento da ligação C-N e da banda em 1150  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação em balanço (rocking) das aminas primárias (MANIVANNAN E RAJENDRAN, 2011; PIASEK E URBANSKI, 1962).

O alginato modificado apresenta a sobreposição de bandas dos precursores, como as bandas de estiramento O-H e N-H na região entre 3300  $\text{cm}^{-1}$ , um pico discreto na região da carbonila em 1680  $\text{cm}^{-1}$ , e a sobreposição das bandas de carboxila e  $\text{NH}_2$  na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de estiramento C-N da ureia aparece menor que na ureia pura em 1460  $\text{cm}^{-1}$  ao lado das bandas de estiramento O-C-O/COH do alginato em 1412  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro mostra uma banda discreta em 1143  $\text{cm}^{-1}$ , que de acordo com Benettayeb *et al.*, (2017) pode ser atribuída à vibração de estiramento de amina primária, enquanto o forte pico em 1027  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à combinação de várias bandas associadas a C-O-C (unidade de piranose), alongamento C-N e vibrações de alongamento C-O (reação com ureia).

## 5.2 Filmes de alginato

O filme de alginato de sódio apenas com o plastificante é apresentado como uma fina camada plana e translúcida, moldada em uma bandeja no formato quadrado de resistência média. A película de alginato de sódio exibe uma textura lisa e uniforme, cobrindo toda a superfície interna da bandeja. Ao segurar o filme, é possível perceber a flexibilidade do filme de alginato de sódio, podendo ser utilizado para embalagens biodegradáveis. A película pode ser facilmente destacada ou retirada da bandeja. Apresenta-se incolor ou ligeiramente opalescente, permitindo a passagem difusa de luz.

### 5.2.1 Espectroscopia de infravermelho - FTIR

Numa primeira etapa foram produzidos filmes tanto com alginato quanto com o alginato modificado com ureia acrescentando glicerol como plastificante, a Figura 11 apresenta o conjunto de espectros FT-IR registrados.

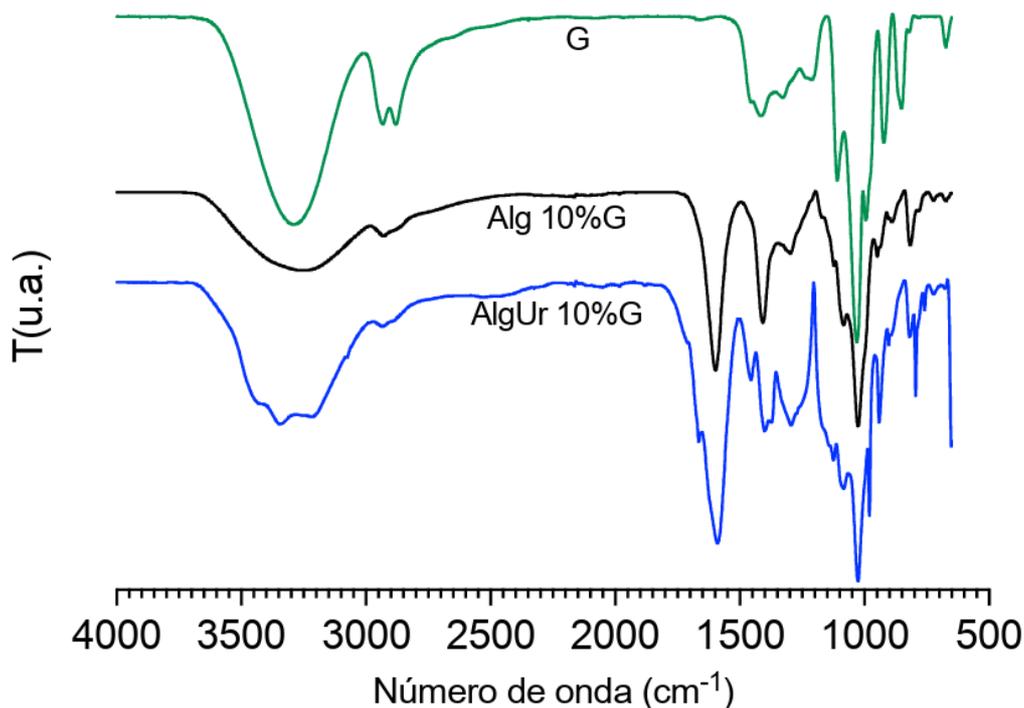


Figura 11 – Espectros FTIR de filmes em base alginato alginato (Alg), alginato modificado com ureia (AlgUr) e glicerol puro (G)

O espectro do glicerol apresenta as bandas que o caracterizam de acordo com Custódio *et al.* (2022), ou seja, uma banda larga de absorção em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , característico de estiramento O-H proveniente dos grupos álcoois. As bandas em  $2937$  e  $2878\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo de

estiramento de ligações C-H. Uma banda sutil em  $1660\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular (dobramento) do grupo -OH. A banda de absorção em  $1417\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada à deformação angular -CH<sub>2</sub> e ainda, as absorções em  $1110$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente. Os grupos funcionais típicos do alginato foram encontrados nos dois filmes analisados (fig.14a). Para o filme de controle, os picos nos números de onda em torno de  $3344$  e  $2932\text{ cm}^{-1}$  são característicos do estiramento do grupo hidroxila e de uma banda de alongamento C-H alifática fraca, respectivamente. O pico acentuado observado em  $1040\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao alongamento dos grupos C-O (PEREIRA *et al.*, 2011). Vibrações de alongamento assimétricas e simétricas de COO<sup>-</sup> foram relatadas nos números de onda  $1598$  e  $1411\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (SANTOS *et al.*, 2020; MARANGONI JR. *et al.*, 2021). O surgimento de uma banda na região  $1718$  e  $1716\text{ cm}^{-1}$  nos filmes com 10% de glicerol, respectivamente, sugere o aumento de grupo carbonila, o que pode sugerir degradação em virtude do processo de secagem em estufa para a produção dos filmes.

Nos filmes AlgUr com glicerol é possível observar a sobreposição das bandas de estiramento OH e NH na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , um leve deslocamento para número de ondas menores para as bandas de amida I ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ), e de estiramento NH<sub>2</sub> em  $1596\text{ cm}^{-1}$ . Um ombro, aparece na região  $1719\text{ cm}^{-1}$  de forma mais sutil que nos filmes de alginato sem ureia, embora a região apresente bandas mais largas, sugerindo a sobreposição respostas vibracionais diferentes. As bandas na região de  $790\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a deformações angulares relativas a ligação C-H fora do plano, mostram-se mais intensas que nos filmes de alginato com glicerol, que junto com a deformação observada na região de  $1150 - 1140\text{ cm}^{-1}$  - de forma mais evidente para a amostra AlgUr10%G - relacionada a estiramento C-H no plano, podem sugerir espaço para essas vibrações. Esta observação juntamente com a função desempenhada pelo glicerol podem justificar o comportamento elástico, parecido com filmes de PVC de uso doméstico, que esses filmes apresentaram.

Por outro lado, os filmes de alginato ficaram mais quebradiços, o que de acordo com Gao, Pollet e Avérous (2017) se deve ao efeito do teor de glicerol na microestrutura e nas propriedades dos materiais à base de alginato. De acordo com os resultados da difração de raios-X os autores constataram que os grânulos de alginato puros estavam amplamente desestruturados e que o glicerol aumentou a mobilidade das cadeias de alginato enquanto promovia a cristalização das cadeias de alginato com reorganização estrutural. O que pode indicar que a presença da ureia reduz esse efeito do glicerol sobre o alginato.

Nessa etapa foi possível gerar filmes à base de alginato comum ou modificado com ureia os quais apresentaram grau de hidratação variável, aspecto relevante ao se considerar

sua aplicação na área ambiental. As características físicas dos filmes também foram distintas, sendo que os à base de AlgUr são mais flexíveis. Assim, conforme aponta a análise da superfície de resposta, para obter filmes com maior teor de hidratação deve-se utilizar na formulação com alginato não modificado um percentual maior de glicerol (10%) enquanto que na formulação com alginato modificado com ureia deve-se utilizar um percentual menor de glicerol (3,5%).

A partir do ajuste do teor de glicerol em seu menor valor, novos filmes à base de Alg e AlgUr foram produzidos e se alterou os percentuais de agente reticulante. Aqueles gerados via reticulação iônica ( $\text{Ca}^{2+}$ ) são apresentados na Figura 12:

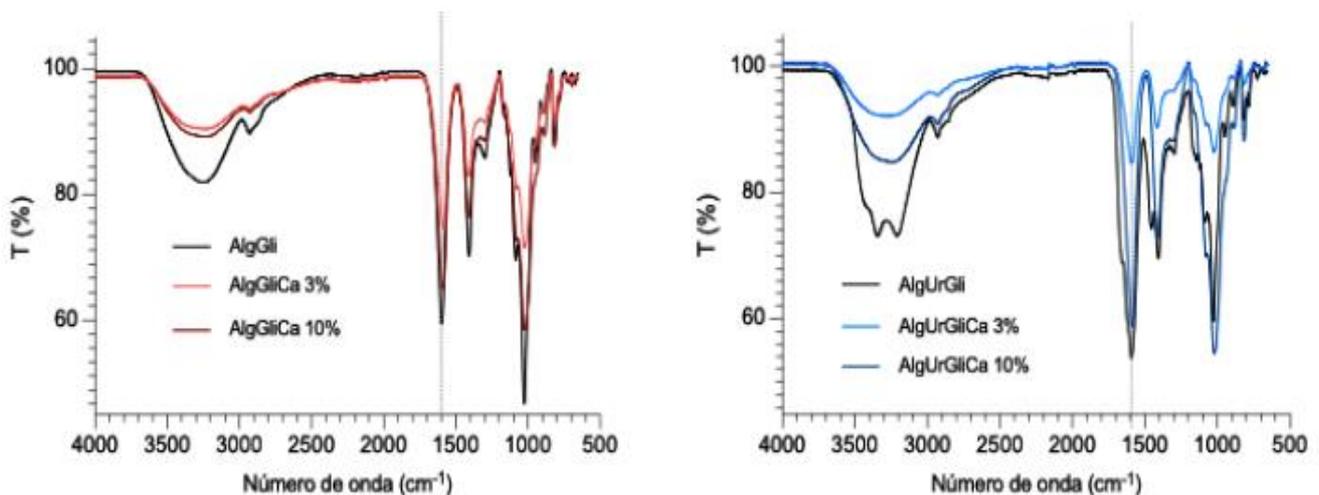


Figura 12 - Espectros FTIR de filmes base alginato (AlgGli) e alginato modificado com ureia (AlgUrGli) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de íons  $\text{Ca}^{2+}$

A análise dos filmes à base de alginato (AlgGli) apresentam as bandas previstas e já descritas para o alginato-glicerol. Um olhar atento à banda correspondente à banda de estiramento do íon carboxilato (linha cinza) observa um pequenos deslocamento para número de onda menores, de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  para  $1590 \text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Larosa *et al.* (2018) essa mudança pode ser associada não somente à interação da cadeia homopolimérica regular com os íons sódio, mas também à mudança na densidade, raio e massa atômica quando  $\text{Ca}^{2+}$  substituiu  $\text{Na}^+$ . Além disso, houve uma diminuição na intensidade das bandas características do alginato, como a de estiramento OH em torno de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  e dos estiramentos assimétrico e simétrico do ânion carboxilato em torno de  $1600$  e  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, o que podem

indicar que há interação dos grupos hidroxila e carboxilato do alginato com o  $\text{Ca}^{2+}$  na formação da estrutura quelante, alteram a vibração desses grupos.

Quanto aos filmes com ureia, a amostra AlgUrGli, apresentou as bandas sobrepostas, para os grupos O-H/N-H e de carbonila discutidas anteriormente. Entretanto, as bandas relativas à presença da ureia não ficaram evidentes nas amostras após serem submersas nas soluções com íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Observam-se semelhanças entre os espectros das amostras AlgUrGli (3 e 10%) com as amostras AlgGli indicando que ao menos parte da ureia foi removida dos filmes o que implica na redução do teor de nitrogênio na amostra. Por outro lado, embora o deslocamento da banda da carboxila (linha pontilhada cinza) foi mais discreta, houve a redução da intensidade dessa banda assim como daquela atribuída à hidroxila sugerindo a interação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Ainda, se observa uma banda larga de absorção em  $3380\text{ cm}^{-1}$  relacionada com o estiramento dos grupos -OH presentes nos meros da cadeia polimérica, referente as ligações de hidrogênio inter e intramolecular. É possível observar que na região espectral  $1160\text{ cm}^{-1}$ , ocorre uma deformação axial assimétrica da ligação C-O-C e em  $1660\text{ cm}^{-1}$  devido a ligação de  $\text{COO}^-$  do íon carboxilato presente presente nos meros do alginato de sódio.

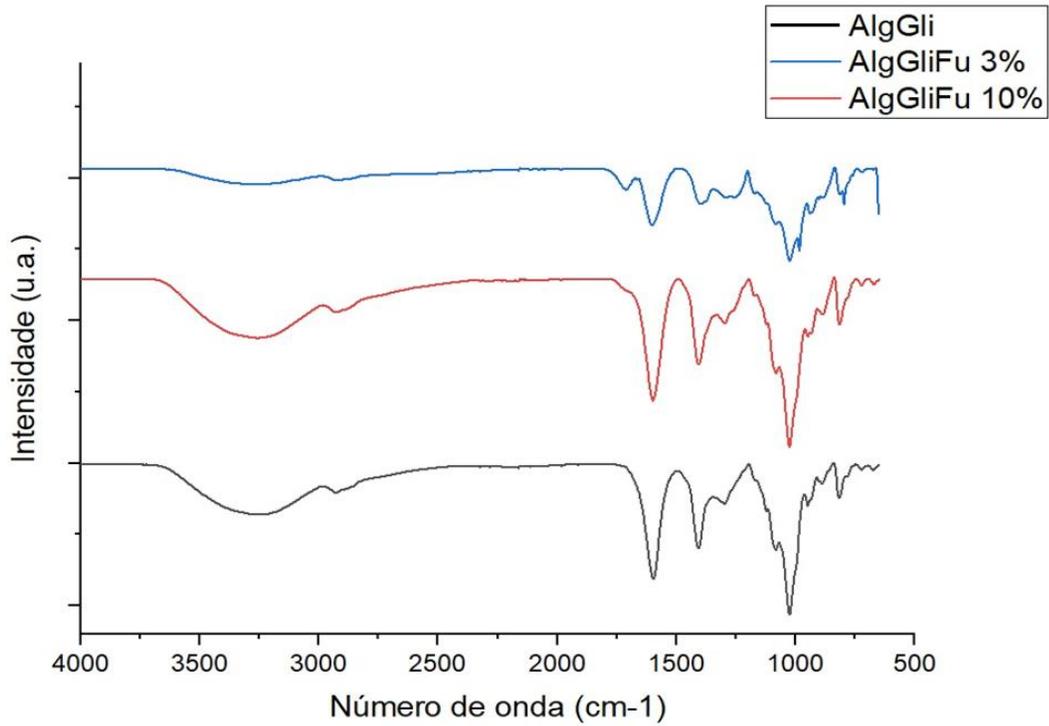


Figura 13 - Espectros FTIR de filmes base alginato (AlgGli) e alginato com ácido fumárico (AlgGliFu) contendo 10% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.

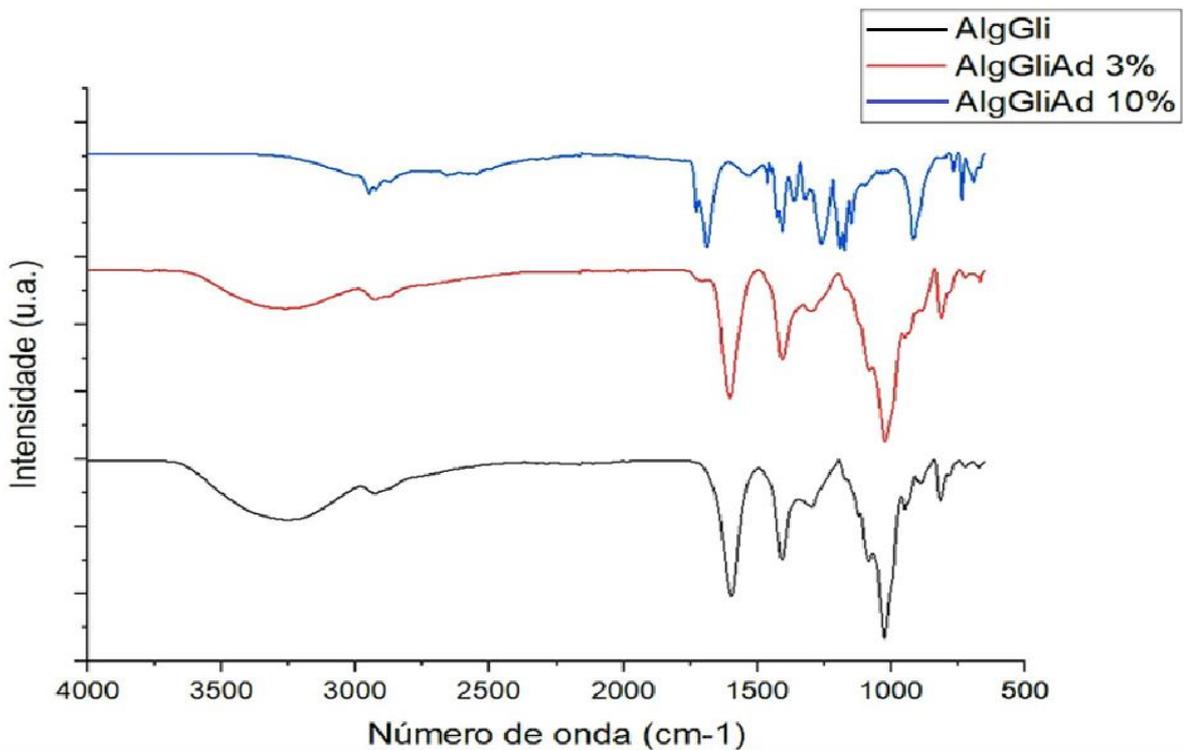


Figura 14 - Espectros FTIR de filmes base alginato (AlgGli) e alginato com ácido adípico (AlgGliAd) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.

Nas amostras com ácido fumárico e adípico, Figuras 13 e 14, respectivamente, se observa alteração na região  $1750-1730\text{ cm}^{-1}$ , indicativo da reticulação, por meio formação de ligações éster. Essa modificação discreta também foi observado por Lima *et al.* (2019) ao reticular carboximetilcelulose com ácido cítrico. No caso da amostra AlgGliFu e AlgGliAd 3%, soma-se a isso a redução na banda de OH ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) e em  $1410\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento C-OH que reforçam a hipótese de reticulação do filme com os ácidos.

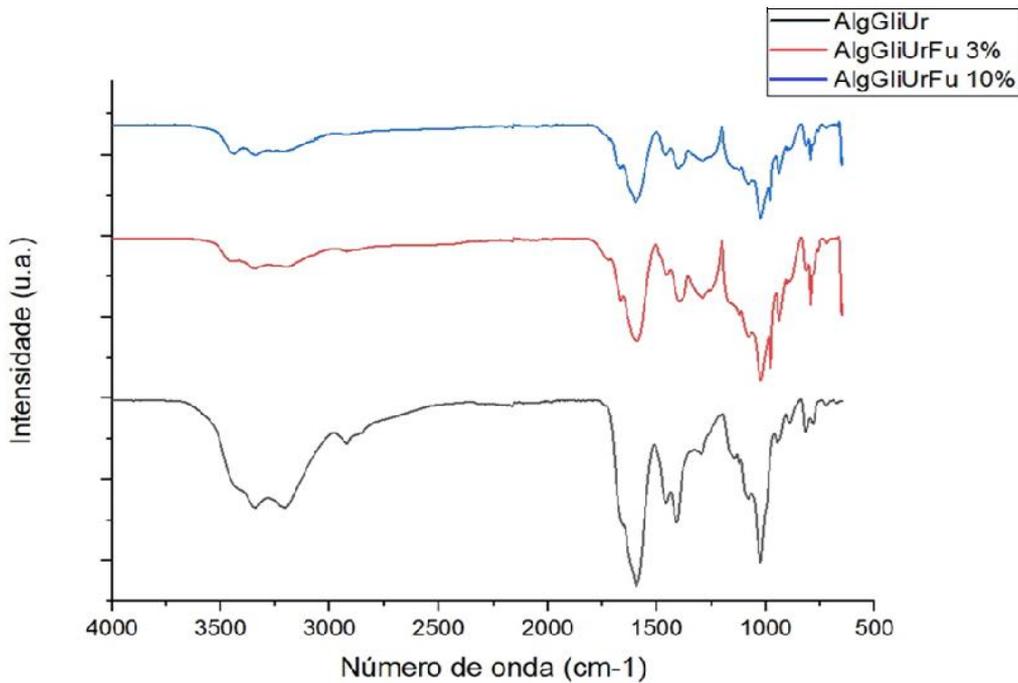


Figura 15 - Espectros FTIR de filmes base alginato modificado com ureia (AlgGliUr) e alginato com ácido fumárico (AlgGliUrFu) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.

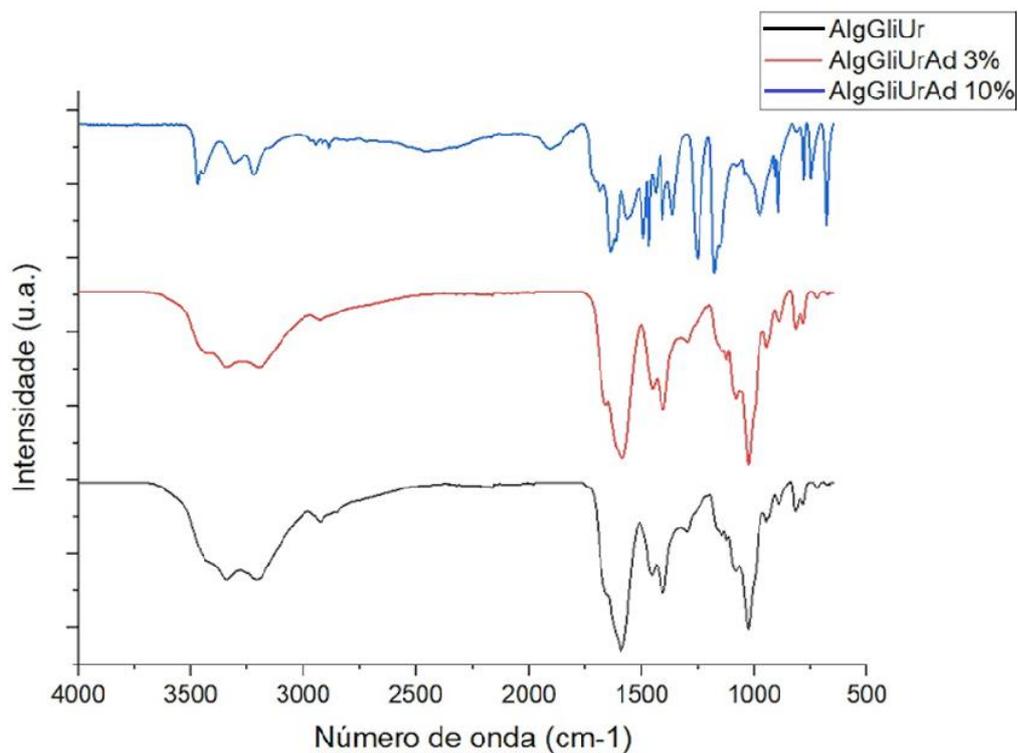


Figura 16 - Espectros FTIR de filmes base alginato modificado com ureia (AlgGliUr) e alginato com ácido adípico (AlgGliUrAd) contendo 3% de glicerol e reticulados com 3% ou 10% (m/m) de ácido.

De forma semelhante à amostra sem ureia, observa-se que os espectros das amostras AlgGliUr com 3 e 10% de ácido fumárico e adípico são semelhantes entre si (Figuras 15 e 16). Há também, uma alteração na região 1750-1730 cm<sup>-1</sup>, indicativo da reticulação, por meio formação de ligações éster. Demonstra que os ácidos atuaram como reticulantes.

### 5.2.2 Análise termogravimétrica – TGA

O perfil de degradação térmica dos filmes na ausência e presença de ureia reticulados com cálcio estão apresentados nas Figuras 17 e 18 e os dados resumidos na Tabela 1.

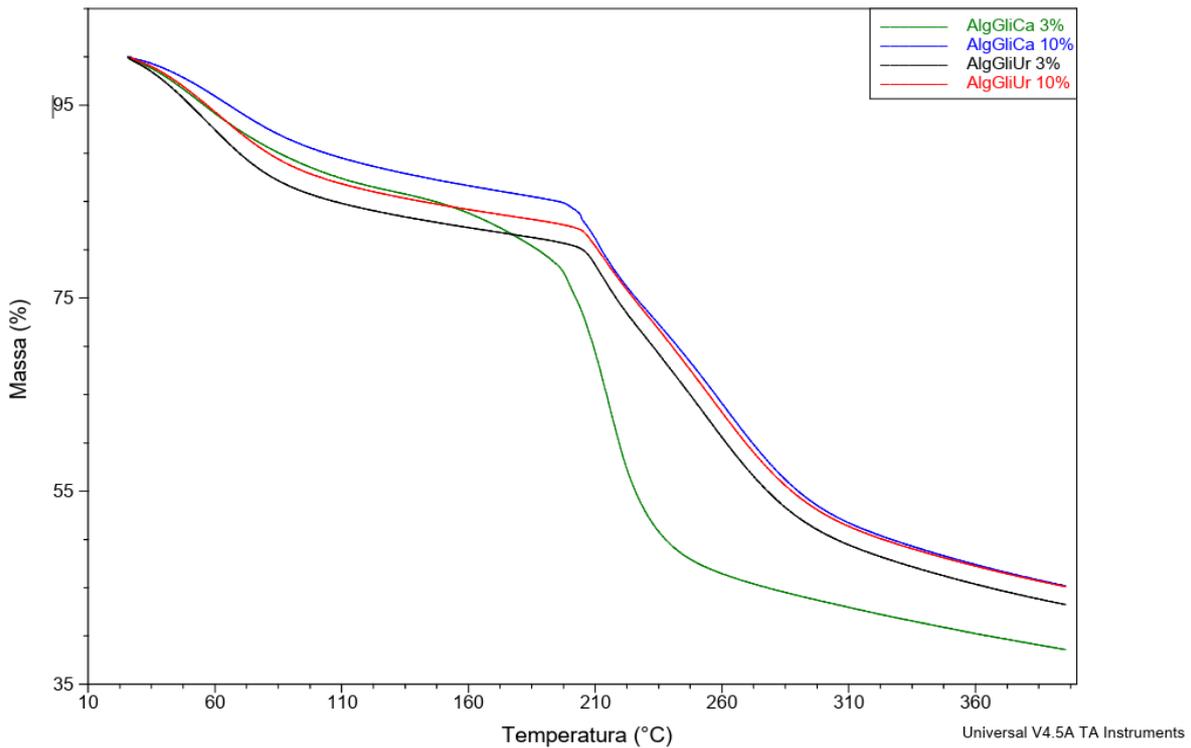


Figura 17 – Análise termogravimétrica – TGA dos filmes de alginato de sódio modificado e não modificado com ureia e reticulados com cálcio 3 e 10% m/m

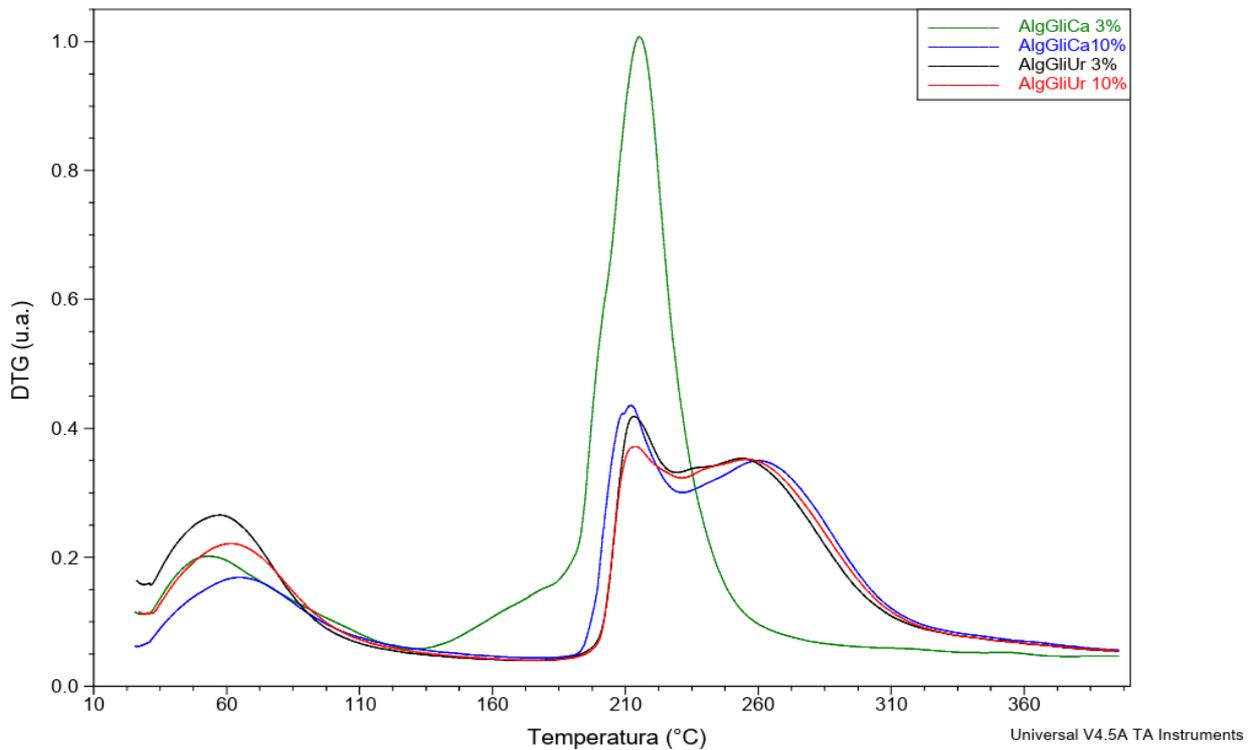


Figura 18 – 1ª Derivada da análise termogravimétrica – DTG dos filmes de alginato de sódio modificado e não modificado com ureia e reticulados com cálcio 3 e 10% m/m

Tabela 1 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG dos filmes reticulados com cálcio

Filmes	T <sub>pico1</sub> (°C)	Perda de massa <sub>1</sub> (%)	T <sub>pico2</sub> (°C)	Perda de massa <sub>2</sub> (%)	T <sub>pico3</sub> (°C)	Perda de massa <sub>3</sub> (%)	Resíduo (%)
<b>AlgGliCa 3%</b>	53	22	215	30	-	9	39
<b>AlgGliCa 10%</b>	67	15	213	22	263	18	45
<b>AlgGliUrCa 3%</b>	58	19	213	19	255	19	43
<b>AlgGliUrCa 10%</b>	63	18	213	17	258	19	45

Nos picos 1, mais especificamente entre as temperaturas de 20 a 200 °C ocorreu a desidratação do alginato de sódio (DIAS, 2020). A perda de massa para todas as amostras, nesse intervalo, apresentaram-se semelhantes, sendo AlgGliCa 3% com a maior perda e AlgGliCa 10% com a menor perda. A degradação dos filmes começa a partir de 180 °C (YURIKA, 2010). Nos picos 2 observa-se a degradação do glicerol, que segundo Castelló *et al.* (2009) a perda de massa acontece entre 200 e 249 °C, sendo o pico de degradação em 213 °C. No pico endotérmico de AlgGliCa 3% foi observada a perda de massa em 215 °C, conforme demonstra a Figura 18. Nos picos 3 em AlgGliCa 10% pode-se observar provavelmente a reticulação do cálcio com o alginato de sódio.

Em relação aos efeitos dos teores de ácido fumárico e ácido adípico, sobre o perfil de degradação térmica dos filmes de alginato, estes estão apresentados nas Figuras 19 e 20 e os resultados compilados na Tabela 2.

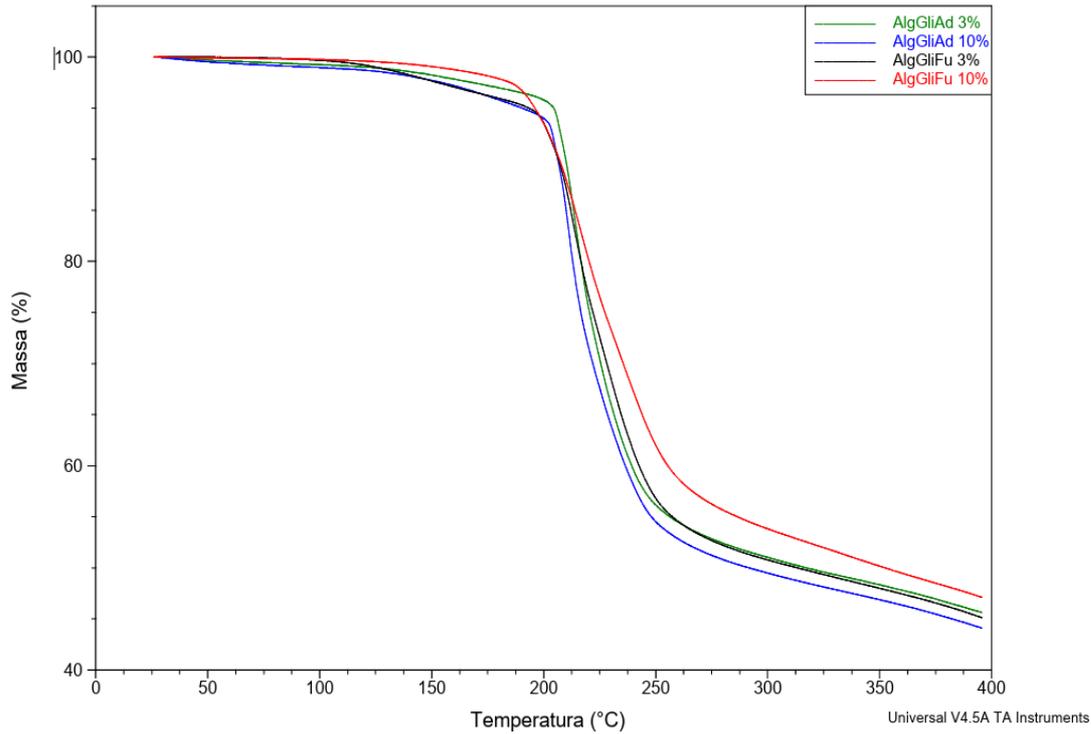


Figura 19 – Análise termogravimétrica – TGA dos filmes de alginato de sódio reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

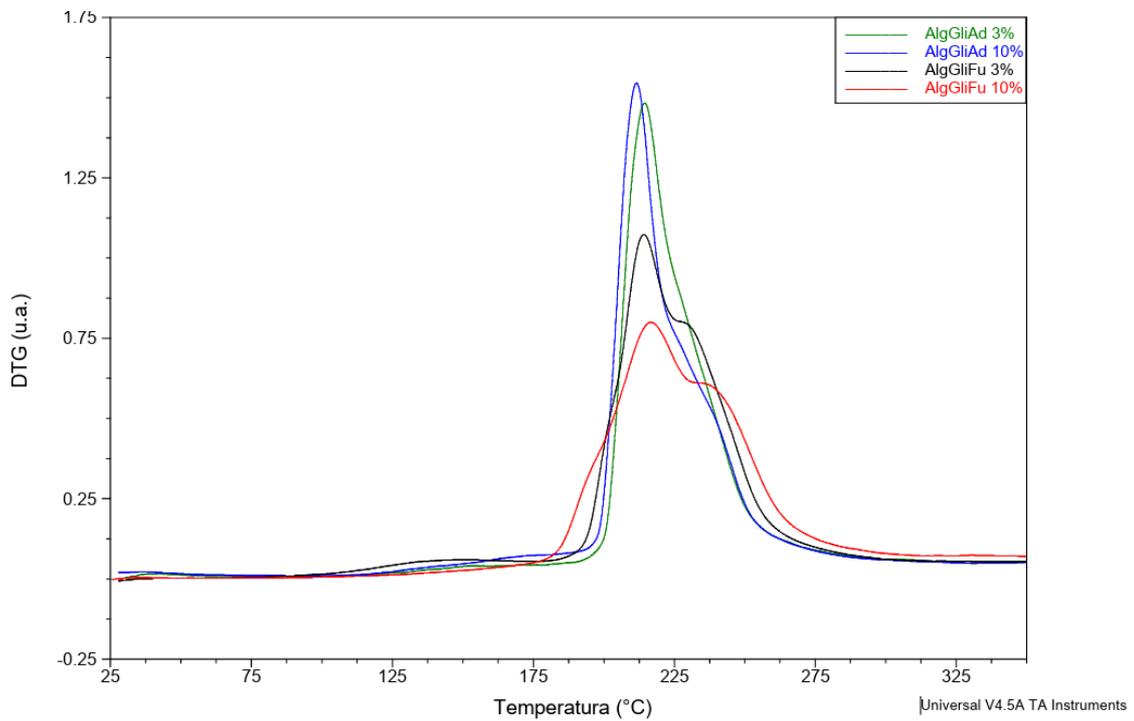


Figura 20 – 1ª Derivada da análise termogravimétrica – DTG dos filmes de alginato de sódio reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

Tabela 2 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG dos filmes reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

Filmes	T <sub>pico1</sub> (°C)	Perda de massa <sub>1</sub> (%)	T <sub>pico2</sub> (°C)	Perda de massa <sub>2</sub> (%)	Resíduo (%)
<b>AlgGliAd 3%</b>	215	17	-	37	46
<b>AlgGliAd 10%</b>	212	17	-	38	45
<b>AlgGliFu 3%</b>	213	17	225	28	45
<b>AlgGliFu 10%</b>	217	17	231	26	47

Os filmes de AlgGliAd 3% e 10% apresentam T<sub>pico 1</sub> em torno de 212 a 215 °C, indicando a ocorrência de reações de decomposição térmica do glicerol. A perda de massa inicial em torno de 17% é, devida à decomposição térmica do glicerol. A perda de massa subsequente em torno de 37-38% pode estar associada à decomposição de componentes orgânicos do filme, como o próprio alginato e produtos de reação dos ácidos carboxílicos. Segundo Zara *et al.* (2021), entre 220 e 260 °C degradação do grupo carboxil do alginato de sódio, com liberação de CO<sub>2</sub>. Os resíduos após a decomposição dos filmes estão na faixa de 45-46%, o que sugere a presença de materiais não voláteis ou produtos de reação (YURIKA, 2019).

Os filmes de AlgGliFu 3% e 10% também apresentam picos (T<sub>pico 1</sub>) entre 213 a 217 °C, indicando reações de decomposição térmica do glicerol, porém em temperaturas ligeiramente menores em comparação com o ácido adípico. A presença de múltiplas etapas de perda de massa sugere uma composição mais complexa dos filmes ou a ocorrência de múltiplas reações durante a decomposição. Os picos observados em torno de 225-231 °C podem estar associados a transições de fase ou reações de decomposição adicionais que ocorrem durante o aquecimento dos filmes, como apontado para os filmes contendo ácido algínico.

A presença de picos nas formulações com ácido fumárico sugere diferenças na cinética de decomposição ou na natureza das reações em comparação com os filmes reticulados com ácido adípico.

Os efeitos dos ácidos na presença da ureia na degradação térmica dos filmes nas Figuras 21 e 22 e os resultados resumidos na Tabela 3.

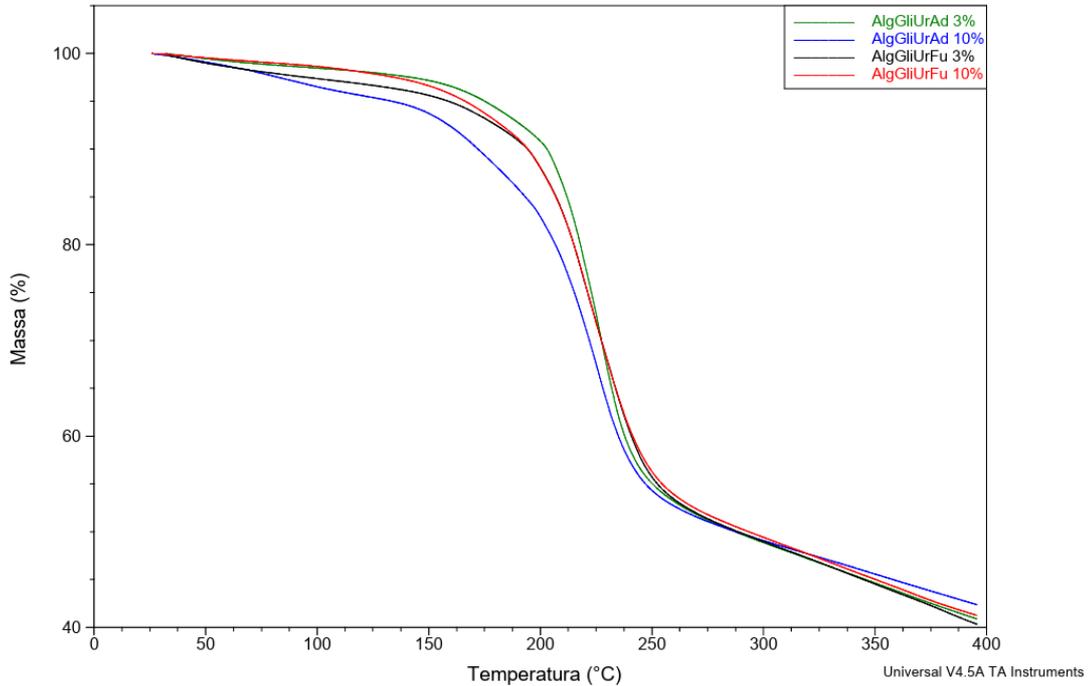


Figura 21 – Análise termogravimétrica – TGA dos filmes de alginato de sódio modificados com ureia e reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

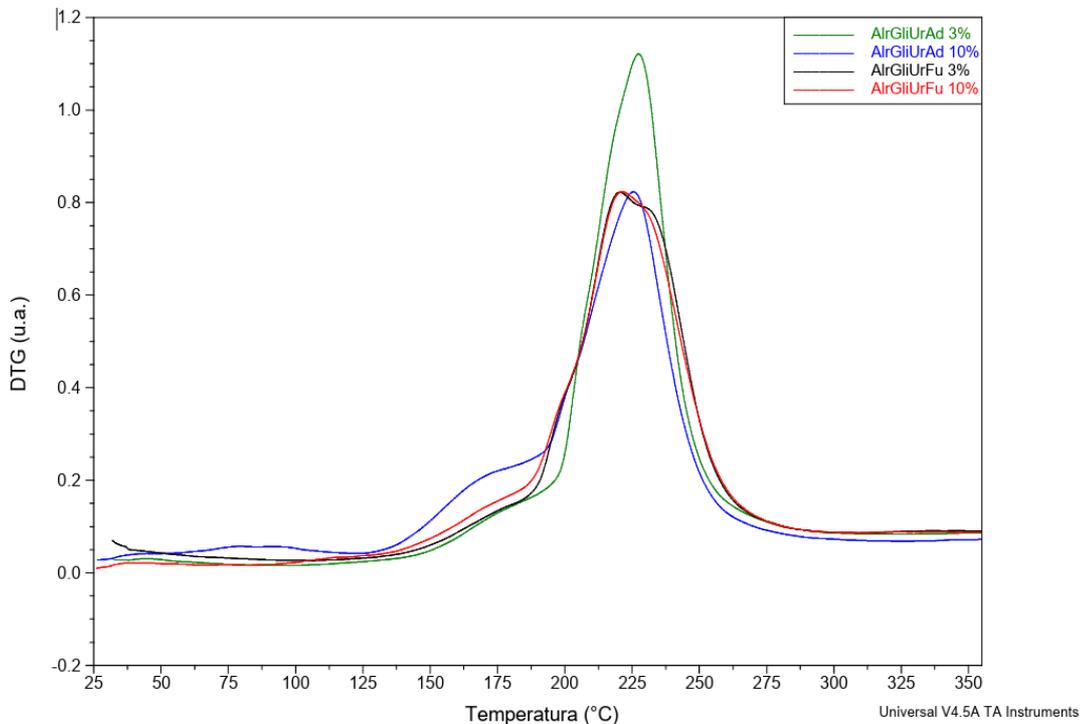


Figura 22 – 1ª Derivada da análise termogravimétrica – DTG dos filmes de alginato de sódio modificado com ureia e reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

Tabela 3 — Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG dos filmes modificados com ureia e reticulados com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

Filmes	T <sub>pico1</sub> (°C)	Perda de massa <sub>1</sub> (%)	T <sub>pico2</sub> (°C)	Perda de massa <sub>2</sub> (%)	Resíduo (%)
<b>AlgGliUrAd 3%</b>	174	31	228	28	41
<b>AlgGliUrAd 10%</b>	170	29	225	29	42
<b>AlgGliUrFu 3%</b>	173	25	220/238	35	40
<b>AlgGliUrFu 10%</b>	174	25	220/238	34	41

Comportamento semelhante no pico 1 referente as discussões anteriores, sugerindo degradação e decomposição térmica dos filmes (ruptura das ligações químicas). A presença de dois estágios distintos de perda de massa indica que o processo de decomposição dos filmes ocorre em etapas. A primeira etapa geralmente está associada à perda de umidade ou voláteis de baixo peso molecular, enquanto a segunda etapa está relacionada à degradação térmica dos componentes poliméricos.

As concentrações de reticulantes (3% e 10%) não parecem afetar significativamente as temperaturas de início das perdas de massa, indicando que a variação na quantidade de ácido adípico ou ácido fumárico não influenciou de forma substancial as propriedades térmicas dos filmes nessa faixa específica de concentração.

A ausência de picos em temperaturas mais elevadas sugere que a decomposição térmica dos filmes reticulados com ácido adípico e fumárico ocorre principalmente em uma única etapa, resultando em uma perda de massa 2 de cerca de 28 a 29% para o ácido adípico e 34 a 35% para o ácido fumarico. Os resíduos remanescentes após a decomposição dos filmes variam entre 40 a 42%.

A presença de resíduos após a decomposição dos filmes sugere a presença de componentes não voláteis ou produtos de reação que permanecem na amostra. Esse resíduo pode ser atribuído à presença de reticulantes, produtos de reticulação ou outros aditivos que conferem estabilidade térmica ao filme. A quantidade de resíduo parece ser relativamente

consistente entre as diferentes formulações, sugerindo que a variação na concentração de ácido adípico ou ácido fumárico não afetou significativamente a formação de resíduo.

### 5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

As curvas de DSC dos filmes de alginato com glicerol (AlgGli), alginato modificado com ureia plastificado com glicerol (AlgGliUr), alginato plastificado com glicerol reticulado com cálcio (AlgGliCa 3% e 10%) e alginato modificado com ureia, plastificado com glicerol e reticulado com cálcio (AlgGliUrCa 3% e 10%), estão apresentados na Figura 23 e os dados de temperatura endotérmica ( $T_{\text{endo}}$ ) e temperatura exotérmica ( $T_{\text{exo}}$ ) estão apresentados na Tabela 4.

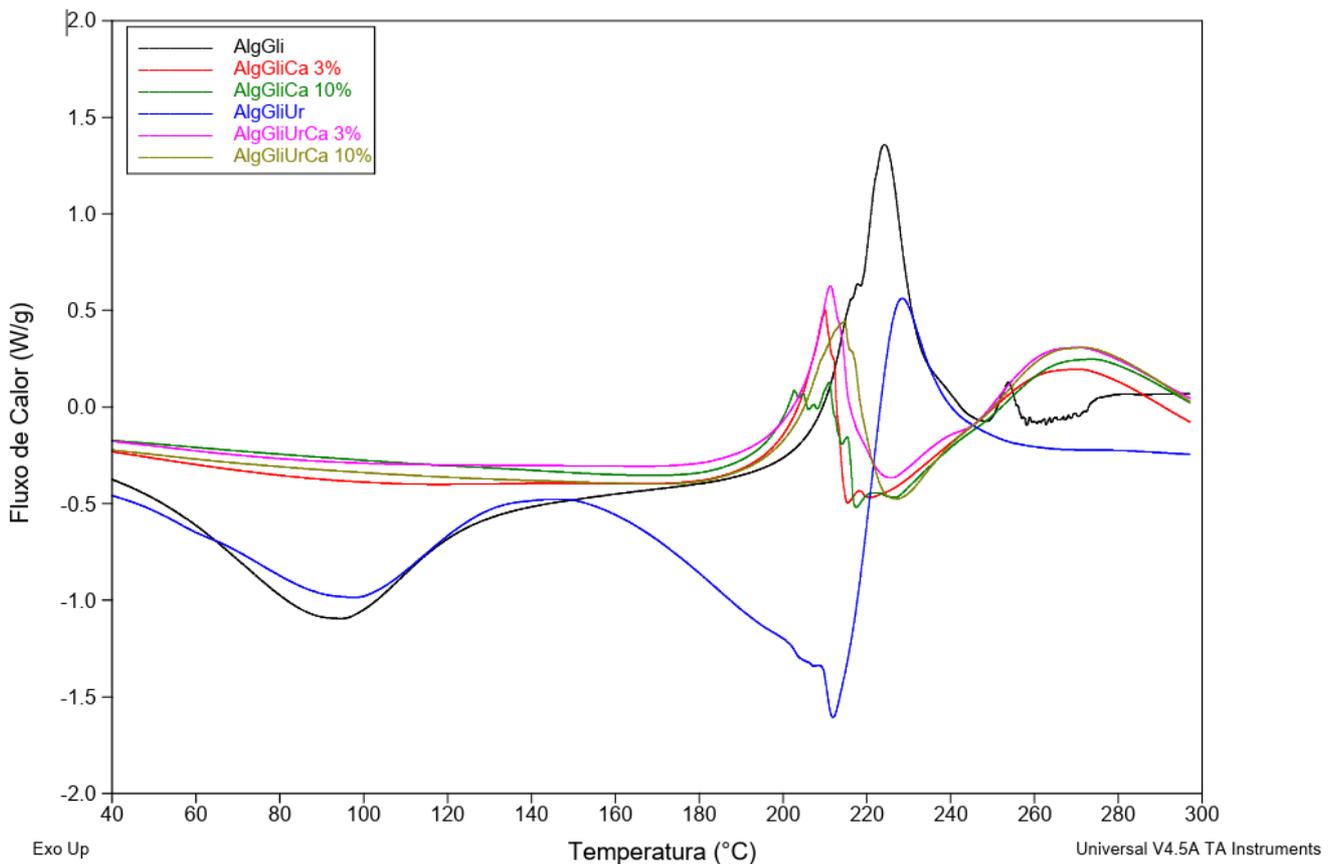


Figura 23 – Curvas de DSC das amostras AlgGli reticuladas com íon  $\text{Ca}^{2+}$

Tabela 4 – Picos endotérmico e exotérmico dos filmes reticulados com cálcio

Filmes	T <sub>endo</sub> (°C)	T <sub>exo1</sub> (°C)	T <sub>exo2</sub> (°C)
AlgGli	94	225	-
AlgGliUr	99 e 212	229	-
AlgGliCa 3%	-	210	270
AlgGliCa 10%	-	211	273
AlgGliUrCa 3%	-	211	269
AlgGliUrCa 10%	-	215	271

As curvas calorimétricas das amostras AlgGli e AlgGliUr evidenciaram um pico endotérmico largo em 94 e 99 °C, respectivamente, atribuído ao processo de desidratação dos filmes (SEGATO, 2007).

Em nível molecular, a presença do íon  $Ca^{2+}$  é considerada como um obstáculo à rotação (movimento) das cadeias de alginato, diminuindo a mobilidade e conseqüentemente a capacidade do filme alongar-se (TURBIANI *et al.*, 2011). De acordo com Resmunañ e Bodmeier (1997) foi verificado que a porcentagem de alongamento diminui após a reticulação dos filmes de alginato com cálcio, tendo utilizado concentrações entre 1 e 15% de cálcio.

A amostra AlgGliUr apresentou um segundo evento endotérmico em 212 °C e que pode ser atribuída a presença da ureia (LIMA, 2019).

Os filmes reticulados com cálcio (AlgGliCa 3%, AlgGliCa 10%) não apresentaram o pico endotérmico. Porém, foram determinados 2 picos exotérmicos em 210 e 270 °C para a amostra com 3% de reticulante e 211 e 273 °C para a amostra com 10%. A ausência do pico endotérmico é explicada pela adição de reticulante ao filme, uma vez que ele provoca a união das cadeias, que se amarram por ligações covalentes (possuem a mesma energia para quebrar a ligação de suas moléculas). Portanto, os compostos reticulados sofrem apenas a degradação em temperaturas elevadas, de modo que o percentual de reticulante não afetam as temperaturas de degradação das amostras (ZHU *et al.*, 2019).

Os filmes AlgGliUrCa 3 e 10% apresentaram o mesmo comportamento dos filmes AlgGliCa, ou seja, ausência do pico endotérmico. Os picos exotérmicos para estes filmes foram 211 e 269 °C com 3% de reticulante e 215 e 271 °C com 10%, concluindo que nem a presença

da ureia nem o percentual de reticulante também não influenciaram nas temperaturas exotérmicas.

Quanto aos filmes de alginato reticulados com os ácidos adípico e fumárico, os resultados são apresentados na Figura 24 e na Tabela 5.

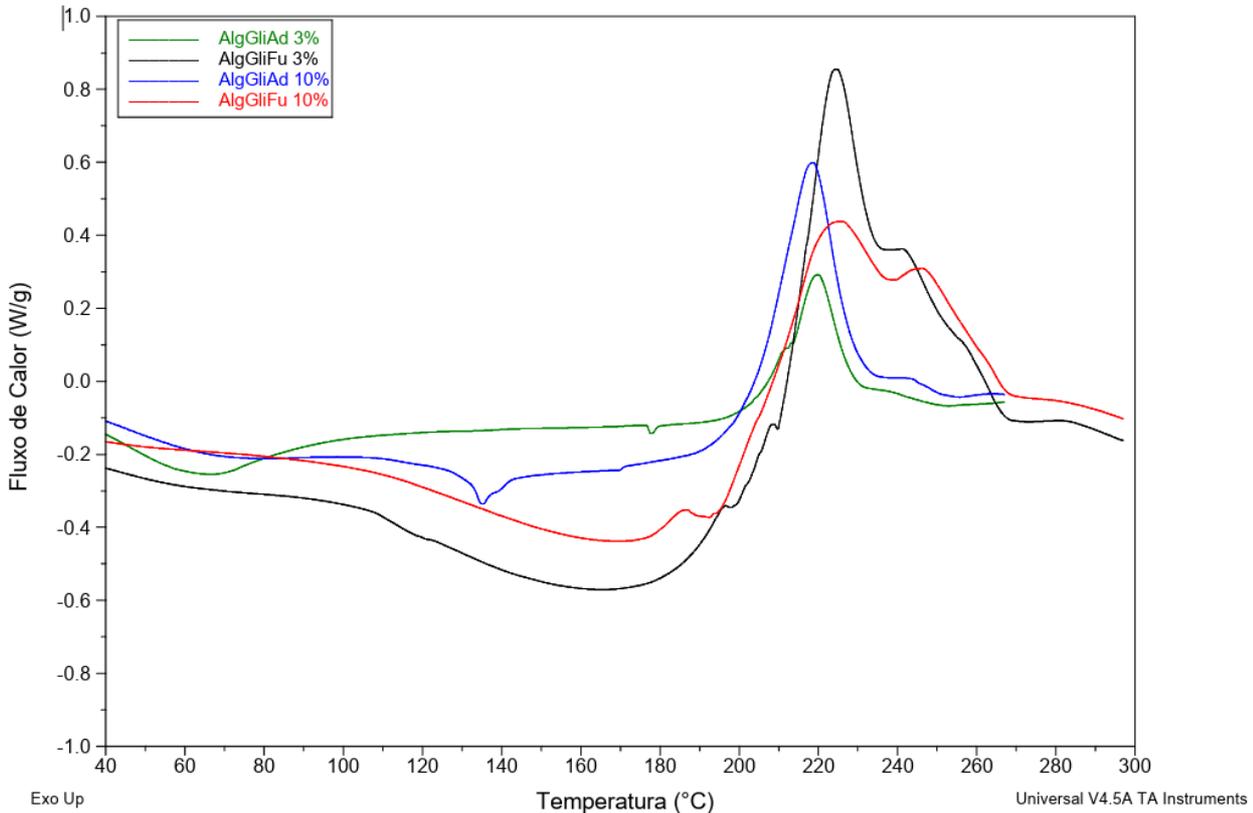


Figura 24 – Curvas de DSC das amostras AlgGliAd e AlgGliFu 3% e 10% de concentração (m/m) de ácido

Tabela 5 – Picos endotérmico e exotérmico dos filmes sem ureia reticulados com ácido

Filmes	T <sub>endo1</sub> (°C)	T <sub>endo2</sub> (°C)	T <sub>exo1</sub> (°C)	T <sub>exo2</sub> (°C)
AlgGliAd 3%	67	178	220	-
AlgGliFu 3%	173	-	224	-
AlgGliAd 10%	135	-	219	-
AlgGliFu 10%	172	192 / 238	226	247

A T<sub>endo1</sub> do filme AlgGliAd 3% é relativamente baixa, registrando 67 °C. Isso pode indicar uma transição de fase ou rearranjo molecular associado à plastificação do alginato de sódio

com glicerol (CACURO, 2019). A  $T_{\text{endo}2}$ , a 178 °C, sugere uma segunda transição térmica relacionada a processos de fusão ou decomposição térmica de componentes presentes no filme. A  $T_{\text{exo}1}$ , medida em 220 °C, indica o término da primeira transição térmica. Para o filme AlgGliFu 3% a  $T_{\text{endo}1}$  para esta formulação é de 173 °C, indicando uma transição térmica diferente da observada em AlgGliAd 3%. Isso pode sugerir variações na estrutura ou nas interações moleculares devido ao ácido fumárico como reticulante. A  $T_{\text{exo}1}$ , medida em 224 °C, marca o término da transição térmica.

A  $T_{\text{endo}1}$  do filme AlgGliAd 10% é ligeiramente mais alta em comparação com AlgGliAd 3%, registrando 135 °C. Isso pode indicar uma mudança na estrutura ou composição do material devido ao aumento na quantidade de ácido adípico como reticulante. A formulação dos filmes AlgGliFu 10% exibe uma série de transições térmicas. A  $T_{\text{endo}1}$  é de 172 °C, sugerindo uma transição térmica diferente da observada em AlgGliAd 10%. A  $T_{\text{endo}2}$  varia entre 192 °C e 238 °C, indicando múltiplas transições térmicas ou uma transição mais complexa. As temperaturas de término da transição térmica  $T_{\text{exo}2}$  e  $T_{\text{exo}2}$  mostram o término dessas transições, sendo  $T_{\text{exo}1}$  em 226 °C e  $T_{\text{exo}2}$  em 247 °C.

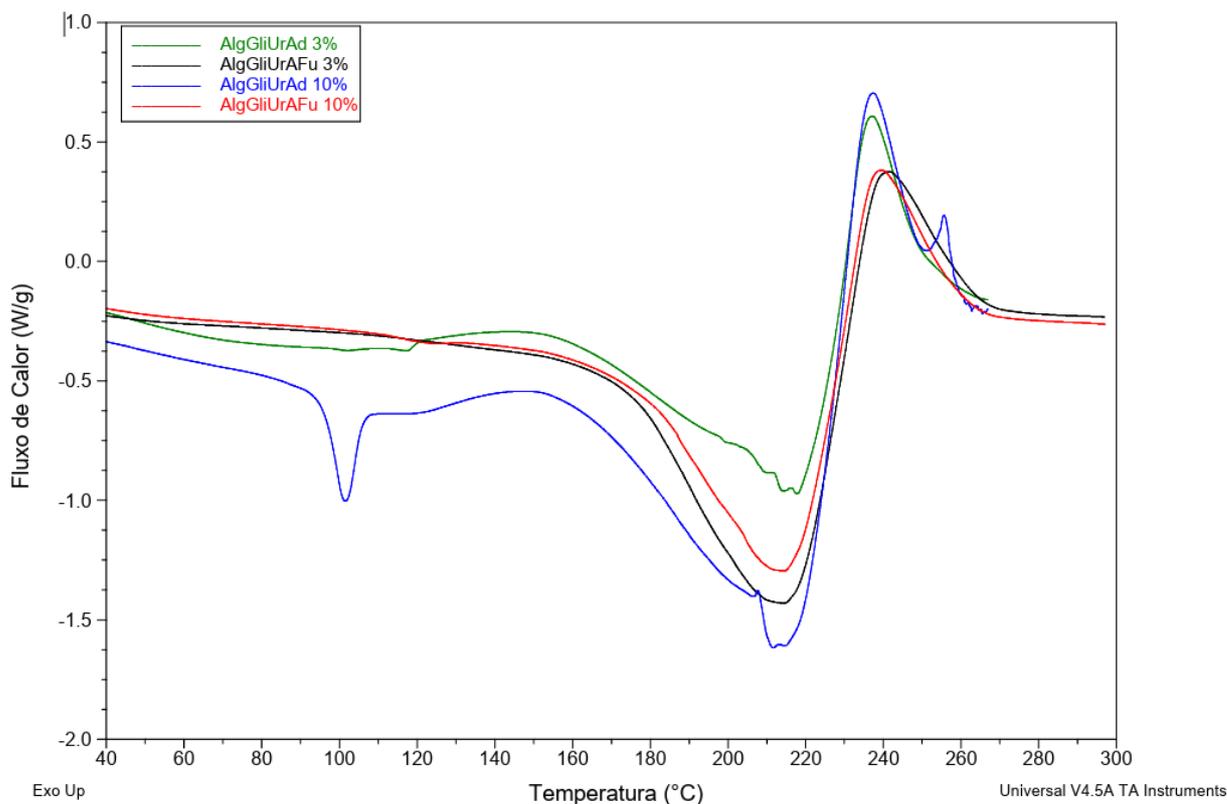


Figura 25 – Curvas de DSC das amostras AlgGliUrAd e AlgGliUrFu 3% e 10% de concentração (m/m) de ácido

Tabela 6 – Picos endotérmico e exotérmico dos filmes com ureia reticulados com ácido adípico ou fumárico (3 e 10% m/m)

Filmes	T <sub>endo1</sub> (°C)	T <sub>endo2</sub> (°C)	T <sub>exo1</sub> (°C)	T <sub>exo2</sub> (°C)
<b>AlgGliUrAd 3%</b>	118	218	237	x
<b>AlgGliUrFu 3%</b>	215	x	240	x
<b>AlgGliUrAd 10%</b>	101	215 / 250	238	256
<b>AlgGliUrFu 10%</b>	215	x	240	x

Para AlgGliUrAd 3% a T<sub>endo1</sub> é de 118 °C (Figura 25 e Tabela 6), indicando uma possível transição de fase ou cristalização (CACURO, 2019). A T<sub>endo2</sub> está em 218 °C, sugerindo uma segunda transição térmica que pode estar relacionada à fusão ou decomposição térmica de algum componente. A T<sub>exo1</sub> foi medida em 237 °C, indicando o término da primeira transição térmica. O valor de T<sub>endo1</sub> para AlgGliUrFu 3% é significativamente mais alto em comparação com AlgGliUrAd 3%, atingindo 215 °C. Isso sugere uma transição térmica diferente, talvez devido a variações na composição ou nas interações moleculares. A T<sub>exo1</sub>, medida em 240 °C, indica o término da transição térmica.

A T<sub>endo1</sub> dos filmes AlgGliUrAd 10% é a mais baixa entre todas as formulações, registrando 101 °C. Esse valor indica uma mudança na estrutura ou composição do material, possivelmente devido ao aumento na quantidade de ácido adípico como reticulante. A T<sub>endo2</sub> mostra uma faixa de temperatura ampla, variando de 215 a 250 °C, o que sugere múltiplas transições térmicas, uma transição mais complexa. As T<sub>exo1</sub> e T<sub>exo2</sub> indicam a conclusão dessas transições citadas anteriormente. A T<sub>endo1</sub> de AlgGliUrFu 10% é semelhante à de AlgGliUrAd 10%, atingindo 215 °C. Isso sugere que, apesar das diferenças nos reticulantes, as formulações com 10% de reticulante compartilham algumas propriedades térmicas.

#### 5.2.4 Análise mecânica dinâmica – DMA

O aumento da temperatura durante um ensaio dinâmico possibilita traçar um perfil térmico e mecânico do material desenvolvido. Na Figura 26 as curvas resultantes do módulo de armazenamento (E') versus temperatura para os filmes de alginato de sódio e alginato de sódio com ácido fumárico e adípico são apresentadas como resultado do ensaio de DMA. Para os

filmes de alginato de sódio modificado com ureia e para aqueles reticulados com cálcio não foi possível obter resultados devido a baixa resistência a tração dos filmes, indicando filmes mais rígidos.

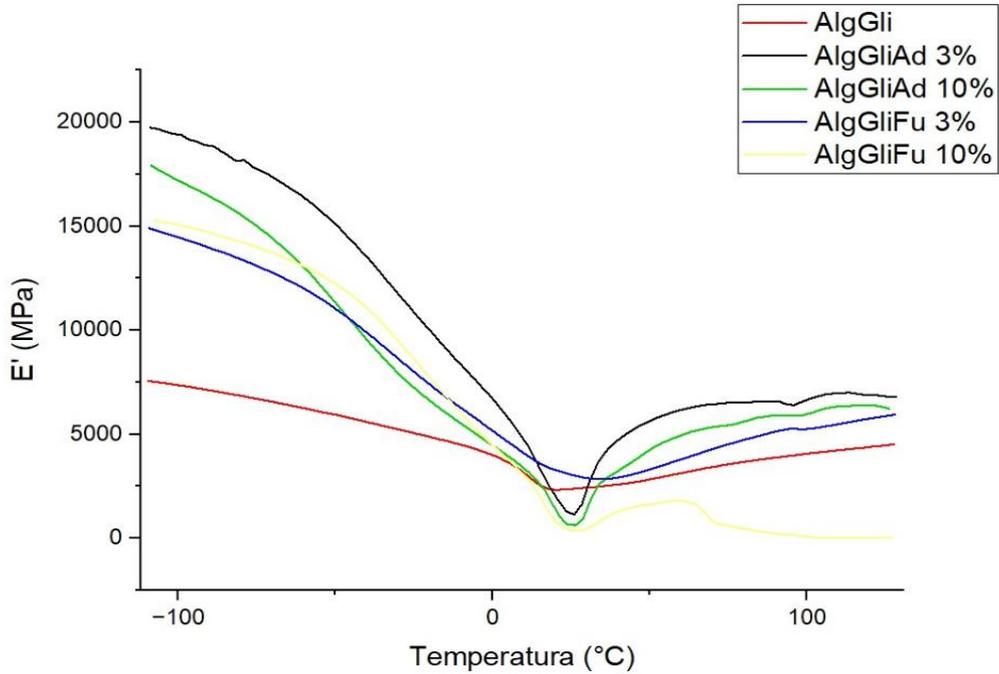


Figura 26 – Módulo de armazenamento dos filmes de alginato de sódio com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

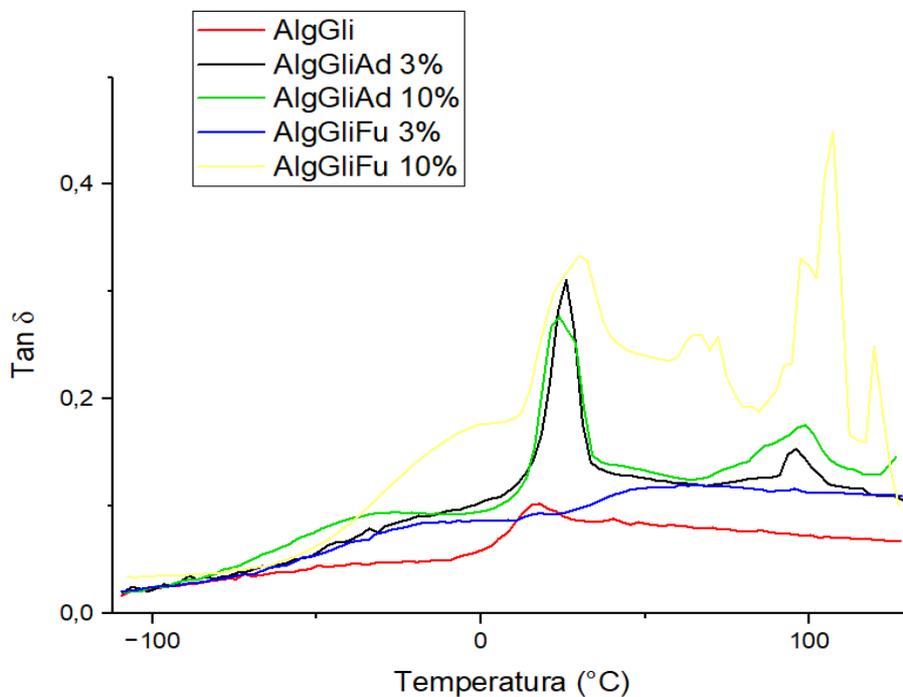


Figura 27 – Tangente do ângulo de perda –  $\text{Tan } \delta$ , dos filmes de alginato de sódio com ácido fumárico e adípico 3 e 10% m/m

Tabela 7 – Valores do módulo de armazenamento e do  $\text{Tan } \delta$  para filmes a 30 °C

<b>Filmes</b>	<b>E' (MPa)</b>	<b>Tan <math>\delta</math></b>
<b>AlgGli</b>	2378	0,09
<b>AlgGliAd 3%</b>	1142	0,31
<b>AlgGliAd 10%</b>	630	0,28
<b>AlgGliFu 3%</b>	2600	0,11
<b>AlgGliFu 10%</b>	370	0,33

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) é uma medida da capacidade do material de armazenar energia elasticamente quando submetido a uma força externa. Valores mais altos de  $E'$  indicam uma maior rigidez do material. A tangente do ângulo de perda ( $\text{Tan } \delta$ ) é uma medida da capacidade do material de dissipar energia sob carga oscilatória. Valores mais altos de  $\text{Tan } \delta$  indicam uma maior dissipação de energia, o que geralmente está associado a materiais mais viscosos ou com maior capacidade de relaxamento (TOBIAS, 2018)

O filme AlgGli apresentou o maior valor de  $E'$ , indicando uma maior rigidez ou capacidade de armazenamento de energia elástica em comparação com os outros filmes. Os filmes AlgGliAd 3 e 10% e AlgGliFu 10% mostram uma redução significativa no valor de  $E'$  em comparação com AlgGli. Isso sugere que a reticulação com ácido adipico ou ácido fumárico resulta em uma diminuição na rigidez dos filmes.

A adição de 3% de ácido adipico (AlgGliAd 3%) resulta em uma redução de 48% no módulo de elasticidade, enquanto o  $\text{Tan } \delta$  aumenta, sugerindo uma maior capacidade de dissipação de energia e uma tendência para um comportamento mais viscoelástico. Esta diminuição no módulo de elasticidade pode ser atribuída à formação de reticulações adicionais entre as cadeias poliméricas de alginato, causadas pela presença do ácido adipico.

Por outro lado, o aumento da concentração de ácido adipico para 10% (AlgGliAd 10%) resulta em uma diminuição ainda mais acentuada no módulo de elasticidade, acompanhada por um leve declínio no  $\text{Tan } \delta$  em comparação com a formulação de 3%. Isso sugere que a reticulação mais intensa está afetando as propriedades mecânicas do filme de maneira mais pronunciada, embora a capacidade de dissipação de energia permaneça relativamente estável.

Os filmes de alginato de sódio com glicerol reticulado com ácido fumárico (AlgGliFu) exibem um comportamento distinto em relação às formulações com ácido adípico. A formulação AlgGliFu 3% apresenta um módulo de elasticidade comparável ao AlgGli, mas com um  $\tan \delta$  ligeiramente menor, indicando uma menor capacidade de dissipação de energia. No entanto, a formulação AlgGliFu 10% mostra uma redução significativa no módulo de elasticidade, acompanhada por um aumento considerável no  $\tan \delta$ , sugerindo uma transição para um comportamento mais viscoelástico e uma maior capacidade de dissipação de energia. Isso pode ser atribuído à formação de reticulações adicionais induzidas pelo ácido fumárico, que têm um impacto mais pronunciado nas propriedades mecânicas do filme.

Com o aumento de temperatura os filmes vão perdendo resistência até os 25 °C, como demonstra uma queda na curva de  $E'$  na figura 26, e um pico na figura 27. Estes filmes tem uma resposta elástica, deformando e voltando a aumentar seu módulo de armazenamento com o aumento de temperatura. Essa interpretação é oriunda do decréscimo do módulo de armazenamento em função do aumento da temperatura, uma vez que o módulo de armazenamento refere-se à capacidade de um material de guardar energia e deformar em fase com a tensão aplicada (MELO, 2015).

A diminuição drástica do módulo de armazenamento dos filmes pode ser identificada quando a temperatura atinge os 25 °C, ou seja, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do alginato de sódio. Lorandi *et al.* (2016), ao analisar um gráfico típico de DMA, defende que é possível observar uma rápida queda de  $E'$  e um pico na curva de  $\tan \delta$ . A essa transição dá-se o nome de transição  $\alpha$  ou transição vítrea. Como justifica Moura *et al.* (2005), a esta temperatura associam-se variações sensíveis das propriedades do material.

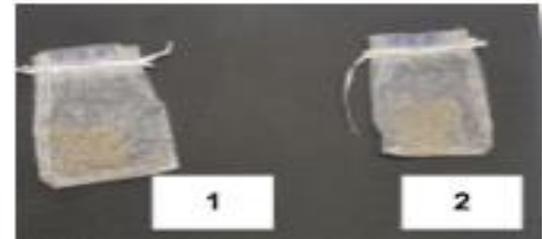
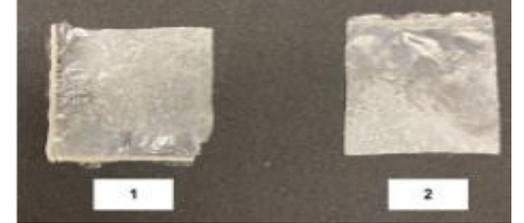
### **5.2.5 Ensaio de biodegradação**

Os filmes foram preparados com base de alginato e alginato modificado e divididos pelo processo de reticulação, no qual utilizou-se os ácidos fumárico e adípico e íons de cálcio, nas porcentagem 3% e 10% (Tabela 10). Destaca-se que para todas as amostras fez-se uma duplicata, para melhor análise dos resultados.

Quadro 3 – Identificação dos filmes para ensaio de biodegradação

	<b>Cálcio 3%</b>	<b>Cálcio 10%</b>	<b>Ácido adípico</b>	<b>Ácido fumárico</b>
<b>Alginato (Alg)</b>	AlgGliCa 3%	AlgGliCa 10%	AlgGliAd	AlgGliFu
<b>Alginato modificado (AlgUr)</b>	AlgGliUrCa 3%	AlgGliUrCa 10%	AlgGliUrAd	AlgGliUrFu

As amostras dos filmes foram fotografadas durante o processo de biodegradação como se observa nas imagens da Figura 28 que ilustram três momentos distintos e as características adquiridas pelo material durante o período.

Filmes	0 Dias	21 Dias	42 Dias
AlgGliAd			
AlgGliFu			
AlgGliUrAd			
AlgGliUrFu			

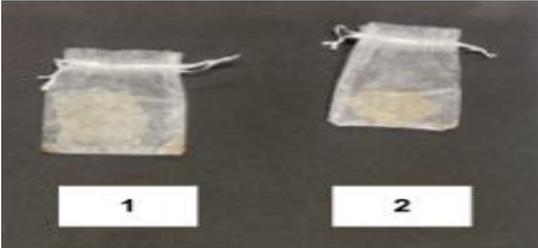
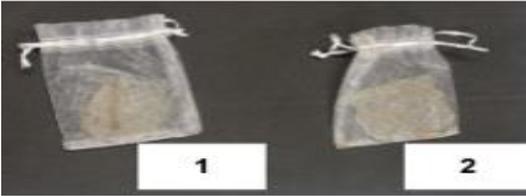
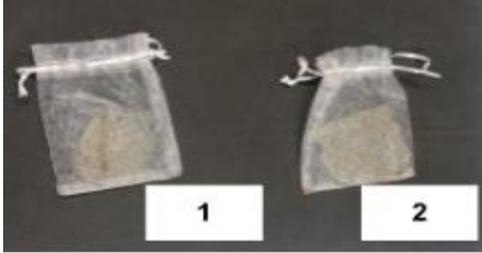
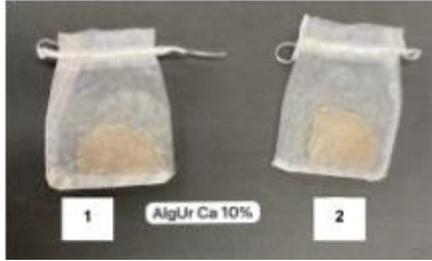
Filmes	0 Dias	21 Dias	42 Dias
AlgGliCa 3%			
AlgGliCa 10%			
AlgGliUrCa 3%			
AlgGliUrCa 10%			

Figura 28 – Imagem dos filmes em 0, 21 e 42 dias

O ensaio foi acompanhado por 42 dias, sendo retirado a cada 7 dias. Durante os ensaios. Observou-se que os filmes foram aderidos aos saquinhos e houve um grande acúmulo de solo. Após 21 dias, observou-se que os filmes de alginato modificado com ureia e reticulados com diferentes ácidos, iniciaram um processo de fragmentação maior que os filmes a base de alginato. Nos filmes de alginato modificado reticulado com íons cálcio, notou-se que as amostras ficaram mais finas e quebradiços. Com 42 dias expostos ao solo, todos os filmes de alginato e alginato modificado, tiveram uma redução significativa na massa de cada um, como observado no Figura 28. Os filmes, com o acúmulo de terra no seu interior, tiveram uma alteração na cor e a massa, dito isso, observa-se que os filmes de alginato incorporados com os ácidos, obtiveram, aparentemente, fragmentos mantidos no saquinho, que são vestígios de filme com uma alta concentração de solo. Já os filmes de alginato modificado, incorporados com os ácidos, não manteve esse problema, visto que o solo não alterou as amostras tão drasticamente.

A maioria dos filmes apresentou um aumento de massa após a os primeiros dias em solo, o que pode ser atribuído à absorção de água durante o processo de preparação dos filmes. No entanto, ao longo do tempo, ocorre uma diminuição gradual da massa, indicando a ocorrência de processos de degradação, coerente com a fragmentação observada. Os filmes AlgGliUrCa 3% apresentaram os menores valores de perda de massa, indicando uma maior estabilidade frente aos processos de degradação. Por outro lado, os filmes AlgGliFu 3% mostraram uma maior perda de massa, sugerindo uma maior susceptibilidade à degradação. As amostras AlgGliCa 3% 1 e AlgGliCa 3% 2 apresentaram um aumento considerável de massa ao longo do tempo, indicando possível absorção de água do ambiente ou crescimento de microrganismos. Isso pode ser atribuído à capacidade de retenção de umidade do alginato de sódio e ao efeito reticulante do cálcio, que pode aumentar a estabilidade dimensional do filme. Por outro lado, algumas amostras apresentaram uma redução de massa ao longo do tempo, como as amostras AlgGliUrAd 3% 1 e AlgGliUrAd 3% 2, que contêm ureia e ácido adipico. Isso sugere que esses filmes podem estar sujeitos a processos de degradação, possivelmente devido à ação de microrganismos ou à hidrólise dos grupos funcionais presentes nos aditivos.

Lucena *et al.* (2017) ao analisar biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina plastificadas com glicerol (5-15%) observou uma biodegradabilidade dos filmes em solo duante 30 dias. Santana (2012) ao analisar filmes biodegradáveis ativos a base de quitosana plastificados com glicerol observou um certo grau de biodegradabilidade ao longo de 17 semanas. Fernandes *et. al* (2019) ao analisar filmes biodegradáveis de amido de *Solanumlycocarpum* St. Hill

plastificados com glicerol (5-20%), observou que todos os filmes foram degradados por completo ao longo de 180 dias.

Outrossim, após os 42 dias, os filmes de alginato e alginato modificado, incorporados com íons de cálcio, não tiveram uma fragmentação em solo, visto que eles continuam com o mesmo molde, ou semelhantes, ao dia 0. Portanto, a degradação desses filmes é considerada mais lenta em relação ao tempo de degradação dos filmes incorporados com ácidos.

## CONCLUSÕES

Por meio da análise dos espectros de FT-IR foi possível verificar que a ureia e o glicerol se mantêm presentes nos filmes até o momento de passar na solução com cálcio. Isto sugere que ao menos parte da ureia não modificou estruturalmente o alginato, mas sua presença modifica a flexibilidade de filmes à base de alginato, deixando-o mais rígido a ponto de não conseguir realizar o ensaio DMA.

As análises por TGA e DSC revelaram que os filmes modificados e reticulados apresentam uma maior resistência à degradação térmica, indicando uma maior estabilidade em condições de temperatura elevada. Além disso, as análises por FTIR forneceram informações sobre as interações moleculares presentes nos filmes, evidenciando a formação de ligações cruzadas entre os grupos funcionais do alginato de sódio, glicerol e agentes reticulantes. Os resultados indicam que a modificação dos filmes de alginato com glicerol e reticulação com ácido adipico ou ácido fumárico afeta suas propriedades mecânicas e viscoelásticas.

A partir do estudo sobre degradação dos filmes de alginato e alginato modificado, com diferentes reticulantes, as seguintes conclusões são apresentadas. As análises visuais feitas, foram importantes para a identificação da morfologia dos filmes, mostrando sua aparência e fragilidade em função do tempo de degradação, entre outros. A alteração mássica dos filmes é um fator que identifica a relação da massa com o tempo de degradação, visto que todos os filmes tiveram uma redução significativa nos valores da massa. Suas propriedades biodegradáveis podem ser controladas por meio da modificação química e reticulação. A variação nas concentrações dos aditivos resultou em diferentes taxas de biodegradação, o que sugere a possibilidade de ajustar a biodegradação dos filmes de acordo com as necessidades específicas de aplicação.

## REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ALBERT, B.; HUNT, T.; JOHNSON, A.; LEWIS, J.; MORGAN, D.; RAFF, M.; ROBERTS, K.; WALTER, P.r; WILSON, J. **Biologia Molecular da Célula**. 6. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.

ALMEIDA, H. V. De. Características físicas e físico-químicas de partículas de alginato e quitosana obtidas por gelificação iônica. 2019. 40 f. TCC (Bacharel em química com habilitação industrial) – **Universidade federal do Ceará**, Fortaleza, 2019. Disponível em: <[https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/50379/1/2019\\_tcc\\_hvalmeida.pdf](https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/50379/1/2019_tcc_hvalmeida.pdf)>. Acesso em: 23 de janeiro de 2023.

AMBROSI, A.; MORRIN A.; SMYTH, M.R.; KILLARD, A.J. The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid; **Analytica Chimica Acta**, v. 609, p. 37-43. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST); Consultoria Maxiquim. Brasil consumiu aproximadamente 11,3 milhões de toneladas de plástico em 2019. Disponível em: <<https://www.abiplast.org.br/noticias/indice-de-plastico-reciclado-pos-consumo-cresceu-em-2019-segundo-estudo-encomendado-pelo-picplast>>. Acesso em: 02/05/2023

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6023. Informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

BATISTA, G., Zhao, L., & Dellaert, F. (2016). Multi-view clustering via simultaneous affine transformations. **Pattern Recognition**, 50, 51-64.

BARROS, R., Oliveira, A., & Pedrycz, W. (2020). Multi-view clustering with non-negative matrix factorization and group sparsity. *Knowledge-Based Systems*, 207, 106397.

BENETTAYEB, A. GUIBAL, E.; MORSLI, A.; KESSAS, R. Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, 2017 . Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.131>>. Acesso em: 18 de dez. De 2023.

BOUAZIZ, M.; OUAJAI, A.; GANNOUNI, C.; TAYEBI, L.; KADDEMI, I. Antimicrobial and antioxidant properties of *Mentha pulegium* L. and *Eucalyptus globulus* Labill. Essential oils. **Journal of Food Science and Technology**, v. 57, n. 4, p. 1127-1134, 2020.

BRASIL É O 4º PAÍS DO MUNDO QUE MAIS GERA LIXO PLÁSTICO. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 16 ago. 2023.

BRIOUDE, M.M.; GUIMARÃES, D.H.; FIÚZA, R.P.; PRADO, L.A.S.A.; BOAVENTURA, J.S.; JOSÉ, M.N. Preparação e Caracterização de Poliésteres Alifáticos a Partir do Glicerol; co-subprodo do Biodiesel, e Acido Adípico. In:**Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006. Foz do Iguaçu. Acesso em 20 de dezembro de 2023

Cacuro, T. A.; Compósitos de alginato como material inteligente, modulação de solubilidade e objeto de ensino. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - **Universidade Federal de São Carlos**, 2019.

CAMARGO, M. S. A.; Avaliação da degradação de celulose bacteriana após exposição em diferentes meios abióticos e bióticos. 2018. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), **Universidade da Região de Joinville**. Joinville. Acesso em 10 de janeiro de 2024.

CAMPOS, S.; Produção e caracterização de filmes ativos de TPS/PBAT adicionados de curcumina por extrusão reativa. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**. Acesso em 01 de novembro de 2023.

CAO, N. *et al.* Preparation and characterization of biodegradable sodium alginate/chitosan blend film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 67, n. 14, p. 4013-4019, 2019.

CASTRO, R., Batista, G., & Zhao, L. (2018). Multi-view clustering with incomplete views: An optimization-based approach. **Neurocomputing**, 274, 75-86.

CHEN, X., Wang, W., & Chen, Y. (2021). Multi-view clustering via deep collaborative clustering with pairwise constraints. **Knowledge-Based Systems**, 226, 107092.

CHEN, X., Zhang, H., Chen, Y., & Wang, H. (2018). A joint nonnegative matrix factorization framework for multi-view clustering. **Knowledge-Based Systems**, 139, 100-113.

CHEN, X., Zhang, H., & Chen, Y. (2019). Multi-view clustering via joint nonnegative matrix factorization with local and global preserving. **Neurocomputing**, 332, 292-306.

CHEN, X., Zhang, H., & Chen, Y. (2017). A novel algorithm for multi-view clustering. **Information Sciences**, 460-461, 181-196.

CHEN, Y.; HAN, T.; WANG, F.; LI, J.; ZHANG, J.; XIE, G.; CHEN, C. Research progress on the anticancer activities of *Salvia miltiorrhiza* and its active components. *Oncology Reports*, v. 42, n. 6, p. 2243-2259, 2019.

COLTRO, L.; DUARTE, L. C.; Reciclagem de Embalagens Plásticas Flexíveis: Contribuição da Identificação Correta. **Polímeros**, vol. 23, n. 1, p. 128-134, 2013. DOI: 10.1590/S0104-14282013005000008.

CHEN, P.H.; KUO, T.Y.; LIU, F.H.; HWANG, Y.H.; HO, M.H.; WANG, D. M.; LAI, J. Y.; HSIEH, H.J. Use of dicarboxylic acids to improve and diversify the material properties of porous chitosan membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 9015-9021, 2008.

COMA, V. Phenolic compounds in functional foods: Antioxidant activity, health effects and analysis. In: *Functional Foods: The Connection Between Nutrition, Health, and Food Science*. Springer, Boston, MA, 2013. P. 179-202.

COLLINS, R.W.; FERLAUTO, A.S.; FERREIRA, G.M.; CHEN,C.; KOH, J.; KOVAL,R.J.; LEE, I,Y.; PEARCE, J.M.; WRONSKI, C.R. Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, 78, 143–180. Disponível em [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00436-1). Acesso em: 18 de dezembro 2023.

CUSTÓDIO, A. C.; RIBEIRO, R. P. S.; LIMA, T. B. S. L.; ARAÚJO, E. S.; ARAÚJO, P. L. B. Purificação Simplificada do Rejeito de Glicerina Bruta da Produção de Biodiesel da Biorrefinaria Berso-UFPE: Uma Prática Sustentável. **Revista Brasileira de Geografia Física**, 2022, 15(5), 2226-2237.

Dias, M. R. (2020). Obtenção e processamento de microesferas de alginato/vidro bioativo (Dissertação de mestrado). CEFET – MG. Acesso em 20 de fev. 2024.

DU, X., Zhang, C., & Chen, Y. (2019). Multi-view spectral clustering via structured low-rank matrix factorization. *Knowledge-Based Systems*, 179, 1-11.

DRAGET, D. K. I.; SMIDSRØD, P. D. O.; SKJAK-BRAEK, P. D. G. Alginates from Algae. *Biopolymers Online*. [S.l.]: [s.n.], 2005.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, E. S. M.; AL-MUALEMI, A. E. A. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Material Science and Engineering C*, v. 33, n. 4, p. 1819-1841, 2013.

ESQUERRE, K. P.; BELEM, A. M. G.; DE OLIVEIRA, L. P.; MAZON, M. R.; GONZÁLEZ, M. H. L.; VIEIRA, M. F. A. M. Antibacterial and antifungal activities of the essential oil from *Eugenia brejoensis* on planktonic cells and biofilm of *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 394-400, 2015.

ESQUERRE, K. P., Campanella, O. H., & Rojas, A. (2015). Exploring the potential of sodium alginate-glycerol films for mulching applications. *Industrial Crops and Products*.

FERNANDES, Adriana dos Santos *et al.* Elaboração e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de *Solanumlycocarpum* St. Hill e Glicerol. **Journal of Social, Technological and Environmental Science**, [s. l.], ano 2019, v. 8, ed. 1, p. 362-378.

FIORUCCI, A. R.; Soares, MARION H.; CAVALHEIRO, Éder, T. G.. Ácidos Orgânicos: dos primórdios da química Experimental à sua presença em nosso cotidiano. **Química nova**, 2002.

FORLIN, Flávio J.; FARIA, José de Assis F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Revista de Tecnologia de Alimentos**, v. 10, n. 2, p. 123-137, Julho/2023.

FU, S. *et al.* Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties. *AAPS Pharm Sci Tech*, v. 12, n. 2, p. 453-460, jun. 2011.

GAO, C.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing, **Food Hydrocolloids**, 2017, 63, 414-420. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.023>. Acesso em 18 de dez. 2023.

GOMES, F. S.; VIANA, L. A. C.; SOUSA, J. C. B.; SILVA, E. S.; SANTIAGO, G. M. P.; SOUSA, F. M. C.; RAMOS, R. M.; MARQUES, M. M. Bioactive compounds from plants used in the treatment of pulmonary diseases: a review of the preclinical evidence. **Phytotherapy Research**, v. 33, n. 8, p. 1962-1979, 2019.

HASANAH, A. N.; ELYANI, I.; SRIWIDODO *et al.* Epichlorohydrin as crosslinking 70lycer for synthesis of carboxymethyl 70lycerol sodium (Na-CMC) as 70lycerol70ts70al 70lycerol70t from water hyacinth (*Eichornia Crassipes* L.). **International Journal of Chemical Sciences**, v. 13, n. 3, p. 1227–1237, 2015.

HU, B.; XU, Y.; ZHANG, X.; SHEN, X. Preparation and properties of sodium alginate films cross-linked by fulvic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 77, p. 307-314, 2018.

HU, Q., Zhang, X., & Cao, L. (2018). Multi-view clustering with a unified view. *Pattern Recognition Letters*, 102, 22-27.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, v. 49, p. 1215–1233. 2013.

INSTITUTO Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Pesquisa Pecuária Municipal 2020. Rio de Janeiro, 2021. JIA, W. *et al.* Enhancing the performance of a self-powered, flexible, and transparent pressure sensor by optimizing the thickness and concentration of the electrode. *Applied Surface Science*, v. 527, p. 146812, 2020.

JIN, J.; ZHOU, X.; ZHU, L.; ZHANG, J.; LIU, W.; JIANG, Y. Preparation, characterization and antioxidant activity of aldehyde-functionalized konjac glucomannan derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 53-62, 2019.

KE, Y.; LIU, G. S.; WANG, J. H. *Et al.* Preparation of carboxymethyl 71lycerol based microgels for cell encapsulation. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 11, p. 841–849, 2014

KIM, J. *et al.* Evaluation of mechanical and antimicrobial properties of chitosan-based composite films for active food packaging applications. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 10, p. 4251-4261, 2018.

KUMAR, V., Kalia, R., & Anand, A. (2021). Multi-view clustering via joint tensor decomposition and graph regularization. *Applied Soft Computing*, 99, 106850.

LAROSA, C.; SALERMO, M.; de LIMA, J. S.; MERI, R. M.; da SILVA, M. F.; de CARVALHO, L. B.; CONVERTI, A. Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115, 900-906. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.138>. Acesso em 18 de dez. 2023

LEAL, D.; MATSUHIRO, B.; ROSSI, M.; CARUSO, F. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydrate Research*, 2008, 343, 308-316. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.016> Acesso em 15 de dez. 2023.

LEE, K. Y., *et al.* (2019). Calcium cross-linked alginate gel scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials Research*, 23(1), 9.

LEÓN-LÓPEZ, A. *et al.* Development and characterization of pectin-based films incorporated with microcrystalline cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 33, p. 45004, 2017.

LI, F., Zhang, X., Zhang, X., & Liu, S. (2017). A new multi-view clustering algorithm based on local and global similarities. *Information Sciences*, 394-395, 178-194.

LI, H.; YU, J.; ZHANG, J.; HAO, Y.; LIU, Q.; QIU, G.; ZHAO, X. Grape seed proanthocyanidin extract prevents ovarian aging by inhibiting oxidative stress in hens. *Theriogenology*, v. 142, p. 81-89, 2020.

LI, X. *et al.* Fabrication of lignin-based polyurethane film with antibacterial activity for food packaging application. ***ACS Sustainable Chemistry and Engineering***, v. 6, n. 4, p. 5464-5471, 2018.

LI, X. *et al.* Antibacterial lignin-based films for sustainable food packaging. ***ACS Applied Materials & Interfaces***, v. 7, n. 47, p. 26384-26391, 2015.

LÓPEZ-Córdoba, A., Méndez-Montevalvo, G., Gutiérrez-Méndez, N., & Rojas-Contreras, J. A. (2012). Effect of glycerol and calcium chloride on the mechanical and thermal properties of sodium alginate films. ***Journal of Applied Polymer Science***, 123(6), 3803-3810.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; OROPEZA-NAVARRETE, R.; AGUILAR-MARTÍNEZ, F.; HERRERA, C. M. Biodegradation of polyurethane in soil and identification of microbial communities able to degrade polyurethane. ***International Biodeterioration & Biodegradation***, v. 75, p. 168-177, 2012.

LORANDI, M. O.; Cioffi, and H. Ornaghi, "Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos," *Sci. cum Ind.*, vol. 4, p. 48, 2016.

LUCENA, Camilla Aquino Azevedo *et al.* Desenvolvimento de biofilmes à base de ilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. ***Polímeros***, volume 2, página 67, 15 fev. 2017.

LÜDKE, J.V. **Efeito da inclusão de ácido fumárico em rações com dois níveis de derivados lácteos sobre o desempenho de leitões desmamados aos 23 dias de idade.** Porto Alegre, 1993. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MACHADO, B. *Et al.* Tendências tecnológicas de embalagens biodegradáveis através da prospecção em documentos de patentes. Ano de publicação: 2013. D.O.I.: 10.9771/S.CPROSP.2012.005.014. Disponível em: [https://periodicos.ufba.br/index.php/nit/article/view/11531/pdf\\_17](https://periodicos.ufba.br/index.php/nit/article/view/11531/pdf_17). Acesso em: 10 de agosto de 2023.

MAHALIK, N. P.; NAMBIAR, A. N. Trends in food packaging and Manufacturing stems and technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 117-128. 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Revisão. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MARANGONI, JR, L., RODRIGUES, P.R., da SILVA, R.G. *et al.* Sustainable Packaging Films Composed of Sodium Alginate and Hydrolyzed Collagen: Preparation and Characterization. *Food Bioprocess Technol*, 2021, 14, 2336–2346. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02727-7>. Acesso em 15 de dez. 2023.

MARQUES, A. C.; TEIXEIRA, D. F.; SILVA, R. F.; BARBOSA, T. G.; SALMITO-VANDERLEY, C. S. B.; CARDOSO, C. M. Evidence of intraspecific diversity of *Streptomyces* in Brazilian Atlantic rainforest soil. **PloS One**, v. 15, n. 7, 2020.

MELO, G. O.; “Modelagem matemática do módulo de armazenamento de nanocompósitos de matriz polimérica e nanopartículas de óxido de cobre,” Centro Federal De Educação Tecnológica Celso Suckow Da Fonseca, 2015.

MENDES, R. S., & Costa, P. A. Biodegradable Tubular Containers for Sustainable Nursery Practices. **International Journal of Agricultural Sustainability**, 15(3), 220-235, 2021.

MOURA, M. F. S.; A. B. de Moraes; and A. G. de Magalhães, *Materiais Compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. Porto: Publindústria, Edições Técnicas, 2005.

OLIVEIRA, D., de Carvalho, A., & Sanches, I. (2020). Multi-view clustering via similarity graphs and the extended non-negative matrix factorization. **Information Sciences**, 537, 135-153.

OUAJAI, A.; BAKHROUF, A.; GANOUNI, C.; ALMEIDA-LIMA, J.; ELLOUZE-CHAABOUNI, S.; MAJDOUB, H.; HAMZA, M. Antimicrobial and antivirulence properties of Tunisian *Melissa officinalis* L. and its synergistic effects with EDTA. *Industrial Crops and Products*, v. 86, p. 237-244, 2016.

OJJO, V.; SINHA RAY, S. Processing strategies in bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1543–1589. 2013.

FILHO, J. *et al.* Active food packaging: Alginate films with cottonseed protein hydrolysates. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 267-275, 2019.

OLIVEIRA, F. G., & Lima, M. H. (2019). „Recycled Cardboard as an Eco-friendly Packaging Material for Horticulture. **Sustainable Packaging Journal**, 8(4), 112-125.

PIASEK, Z.; URBANSKI, T. The infra-red absorption spectrum and structure of urea. *Bulletin de L'Academie Polonaise de Sciences: Ser. Sci. Chim.* 1962, 10(3), 113–120. REVISTA FIB. Os alginatos e suas múltiplas aplicações. *Food ingredientes Brasil*, 2013. Disponível em : < [https://revista-fi.com/upload\\_arquivos/201606/2016060847415001464961683.pdf](https://revista-fi.com/upload_arquivos/201606/2016060847415001464961683.pdf)>. Acesso em: 23 de janeiro de 2023.

PORTO, E., Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. Filmes ativos de alginato de sódio contendo óleo de buriti para aplicação em hambúrguer, 2021, disponível em <https://pgalimentos.ufba.br/sites/pgalimentos.ufba.br>, acesso em 20 de julho de 2023.

QU, Z. *et al.* Polyvinyl alcohol-based electrospun nanofibrous membranes for effective air filtration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 586, p. 14-22, 2021.

REHMAN, A. *et al.* Influence of sterilization on antimicrobial and mechanical properties of medical-grade PVC: An in vitro study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 8, p. 49895, 2021.

RANT, G. T. *Et al.* Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. **Ferbs letters**, v. 32, n.1, p. 195-198, 1973.

REVISTA FIB. Os alginatos e suas múltiplas aplicações. Food 75lycerol75ts Brasil, 2013.

SACCOMORI, Natalia Landskron. Bioestimulantes à base de extrato de algas marinhas na agricultura: estado da arte e potencial de uso. 2021. 49 f. TCC (Bacharel em biotecnologia) – **Instituto de Ciências da Vida e da Natureza da Universidade Federal da Integração LatinoAmericana**, Foz do Iguaçu, 2021. Disponível em: <  
<https://dspace.unila.edu.br/bitstream/handle/123456789/6162/10estimulantes%20%C3%A0%20base%20de%20extrato%20de%20algas%20marinhas%20na%20agricultura.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2023.

SANCHES, I., de Carvalho, A., & de Oliveira, D. (2019). Multi-view clustering based on iterative consensus spectral clustering. **Information Sciences**, 501, 229-243.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A.; MOLINA, E.; MARTÍNEZ, M. R.; GARCÍA-VIGARA, A.; CAMACHO, M. M. Bacterial diversity of the gastric content of the giant squid *Architeuthis dux*. **Marine Genomics**, v. 4, n. 2, p. 67-72, 2011.

SÁNCHEZ-González, L., Vargas, M., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2011). Physical properties of sodium alginate films as affected by the addition of fatty acids and glycerol. **Food Hydrocolloids**, 25(6), 1426-1432.

SANTANA, MARIA CECÍLIA CASTELO BRANCO. **Formulação, caracterização e eficácia antioxidante de filmes biodegradáveis ativos a base de quitosana, glicerol e aditivos naturais**. 2012. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal da Bahia Faculdade de Farmácia, [S. I.], 2012.

SANTOS, J., Cardoso, J., & Cardoso, P. (2021). Multi-view clustering with similarity graphs. *Expert Systems with Applications*, 164, 113957.

SANTOS, N.L.; RAGAZZO, G. O.; CERRI, B.C.; SOARES, M.R.L KIECKBUSCH, T.G.; da SILVA M.A. Physicochemical properties of konjac glucomannan/alginate films enriched with sugarcane vinasse intended for mulching applications. *Int J Biol Macromol.* 2020, 165 (Pt B):1717-1726. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.049>. Acesso em: 15 de dez. 2023

SANTOS, L. M., & Pereira, E. R. (2018). Paper Pots: A Greener Alternative for Seedling Production. *Journal of Sustainable Agriculture*, 14(1), 78-92.

RODRIGUES, J. C., & Lima, A. M. (2022). „Biodegradable Films for Sustainable Agriculture Practices.“ *Environmental Packaging Research*, 25(1), 105-118.

SARICAOĞLU, F. T.; TURHAN, S. Physical, Chemical, Thermal and Microstructural Characterization of Edible Films from Mechanically Deboned Chicken Meat Proteins. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 5, p. 1071-1085, 2019.

SIGMA-ALDRICH. Ficha de dados de segurança Ácido Adípico. 2023.

SILVA, L. P., *et al.* (2021). Calcium cross-linked alginate-based films: Properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 189, 731-744.

SILVA, J. P., *et al.* (2020). Nitrogen-based additives for enhancing mechanical and barrier properties of sodium alginate films. *Food Hydrocolloids*, 103, 105691.

SILVA, M. R.; GOMES, A. F.; RAMOS, D. C.; DE MORAIS, M. A. B.; DE CARVALHO, A. F.; DE ARAÚJO, E. P.; SANTOS, S. G. T. Phytochemical screening, antioxidant and antimicrobial activity of *Spondias purpurea* L. peel. *Food Chemistry*, v. 240, p. 1142-1148, 2018.

SILVA, A. B., & Santos, C. D. (2020). Sustainable Coco Fiber Products for Horticultural Applications. *Journal of Environmental Packaging*, 12(2), 45-58.

SOUSA, R. A.; SILVA, T. R. B. Typic Hapludox acidification with the application of nitrogen arising from urea, ammonium sulfate and sulfammo. **Cultivando o Saber**, Cascavel, v.2, n.3, p.78-83, 2009

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. 3. Ed. Porto Alegre: Arned, 2004, 719 p.

TURBIANI, Franciele R. B.; KIECKBUSH, Theo G.; GIMENES, Marcelino L. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Ativos de Alginato de Sódio Reticulados com Benzoato de Cálcio. 2009.

URQUIAGA, S.; MALAVOLTA, E. Ureia: um adubo orgânico de potencial para a agricultura orgânica. **Cadernos de Ciência & Tecnologia, Brasília**, v.19, n.2, p.333-339, 2002.

VIEIRA, M. G. A., da Silva, M. A. A. P., de Oliveira, J. E., & Falcão, D. Q. (2016). Development of active sodium alginate films with oregano essential oil and glycerol. *Industrial Crops and Products*, 87, 124-132.

VIEIRA, R. P.; CLEMENTINO, M. M.; DOS SANTOS, B. A.; JESUS, H. E.; SOARES, A. C.; FERREIRA, E. O.; LOPES, J. M.; JESUS, P. B. The prokaryotic community of a permafrost-affected loess-paleosol sequence in north-east Siberia. **Environmental Microbiology**, v. 18, n. 7, p. 2008-2023, 2016.

WANG, Y. *et al.* Preparation and characterization of cassava starch/chitosan composite film for food packaging application. **Carbohydrate Polymers**, v. 259, p. 117741, 2021.

WEI, J., Li, X., & Zhang, Q. (2017). Multi-view clustering with partial knowledge. *Neurocomputing*, 230, 50-60.

WHITE PJ, Broadley MR. Calcium in plants. *Ann Bot.* 2003 Oct;92(4):487-511. Doi: 10.1093/aob/mcg164. Epub 2003 Aug 21. PMID: 12933363; PMCID: PMC4243668.

YAN, H. *et al.* Preparation and characterization of cellulose nanocrystal reinforced carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 101, p. 105500, 2020.

YANG, M.; WANG, L.; XIA, Y. Ammonium persulphate induced synthesis of polymethyl methacrylate grafted sodium alginate composite films with high strength for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 1238-1245, 2019.

ZHANG, J. *et al.* Development of a novel biodegradable and antioxidant chitosan-based film for packaging of ground pork. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 7, p. 1-10, 2021.

ZHANG, X., Zhang, C., & Yan, X. (2020). Multi-view clustering via consensus low-rank representation. *Neurocomputing*, 382, 128-138.

ZHANG, Y.; WANG, J.; LIU, Z.; ZHAO, Y. Effects of fulvic acid as a crosslinking agent on sodium alginate-based edible films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 8, 2020.

ZHAO, X. *et al.* Development of edible chitosan/corn starch films containing grapefruit seed extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 113, p. 1151-1160, 2018.

ZHU, Y., Yu, Z., & Ding, C. (2019). Multi-view clustering via deep matrix factorization. *Neurocomputing*, 365, 109-120.

### Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 02/10/2024.

1. Identificação do material bibliográfico: ( ) Tese (x) Dissertação ( ) Trabalho de Conclusão

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: Nivaldo Ramos Júnior

Orientador: Denise Abatti K. Silva Coorientador: Ana Paula Testa Pezzin

Data de Defesa: 25/04/2024

Título: Filmes Biodegradáveis de Alginato de Sódio Modificados com Ureia e Reticulados com Cálcio ou Ácidos Carboxílicos para uso em Embalagens de Madeira

Instituição de Defesa: UNIVILLE

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral (x) Sim ( ) Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.



Assinatura do autor

Joinville, 02 de Outubro de 2024

Local/Data