

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAL BIOPESTICIDA NATURAL À BASE DE  
QUITOSANA, CELULOSE E EUGENOL**

**LUCIARA DA SILVA**

Seropédica  
Fevereiro/2025



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAL BIOPESTICIDA NATURAL À BASE DE  
QUITOSANA, CELULOSE E EUGENOL**

LUCIARA DA SILVA

*Sob a orientação de*  
**Prof.ª Dr.ª Roberta Helena Mendonça**

*e Coorientação de*  
**Prof.ª Dr.ª Daniele Cruz Bastos**

Dissertação submetida como requisito parcial para  
obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**,  
no Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, na área de concentração em Tecnologia  
Química.

Seropédica/RJ  
Fevereiro /2025

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586d Silva, Luciara da, 1992-  
Desenvolvimento de potencial biopesticida natural à  
base de quitosana, celulose e eugenol / Luciara da  
Silva. - Seropédica, 2025.  
123 f.: il.

Orientadora: Roberta Helena Mendonça.  
Coorientadora: Daniele Cruz Bastos.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Engenharia Química, 2025.

1. Quitosana. 2. Celulose. 3. Eugenol. 4. Emulsão  
Pickering . 5. Biopesticida. I. Mendonça, Roberta  
Helena , 1980-, orient. II. Bastos, Daniele Cruz,  
1978-, coorient. III Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro. Engenharia Química. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**LUCIARA DA SILVA**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 24 de Fevereiro de 2025

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Roberta Helena Mendonça - DEQ/IT/UFRRJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Cruz Bastos – DEPMAT/ FCEE/UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Renata Antoun Simão - PEMM/ COPPE/UFRJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Shirleny Fontes Santos – DEPMAT/ FCEE/ UERJ

---

Prof. Ph.D Hélio Fernandes Machado Junior DEQ/IT/UFRRJ

## DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a Deus, por guiar meus passos, fortalecer minha fé e iluminar meu caminho.

À minha mãe, pelo amor incondicional, pelo apoio incansável e por ser minha maior inspiração.

À minha família, por sempre acreditar em mim e me fortalecer nos momentos mais desafiadores.

Aos meus amigos, pelo incentivo, pela companhia e por tornarem essa jornada mais leve e significativa.

Com gratidão, esta conquista também é de vocês.

## AGRADECIMENTOS

A jornada até a conclusão deste trabalho foi repleta de desafios, aprendizados e crescimento, e nada disso teria sido possível sem o apoio e incentivo de pessoas especiais, às quais expresso minha mais profunda gratidão.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Roberta Helena Mendonça, agradeço imensamente pela orientação dedicada, pela paciência e pelo incentivo constante ao longo desta caminhada acadêmica. Sua expertise, exigência e olhar crítico foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, assim como seu apoio, que me motivou a superar desafios e aprimorar meu olhar científico.

À minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Cruz Bastos, sou grata pelo conhecimento compartilhado, pelas valiosas sugestões e pela atenção em cada etapa do processo. Seu suporte e dedicação foram essenciais para o aprimoramento desta pesquisa e para minha formação acadêmica e profissional.

À minha mãe, Maria Isabel, minha maior inspiração e fonte inesgotável de amor e força, agradeço por sempre acreditar em mim, por seu apoio incondicional e por estar ao meu lado em todos os momentos. Seu carinho, suas palavras de encorajamento e sua dedicação foram fundamentais para que eu chegassem até aqui.

À minha família, em especial, a minha prima Virgínia, que sempre esteve presente, oferecendo suporte, compreensão e palavras de incentivo, agradeço por cada gesto de apoio, por cada demonstração de carinho e por acreditarem no meu potencial mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, que tornaram esta jornada mais leve e significativa, agradeço pelo companheirismo, pelas conversas que renovaram minhas energias e pelos momentos de descontração que ajudaram a equilibrar os desafios da pesquisa. Cada um de vocês, com seu apoio e amizade, fez parte desta conquista.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meu mais sincero agradecimento. Esta conquista não é apenas minha, mas de todos que estiveram ao meu lado nessa trajetória.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. *"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001".*

"Ninguém vai bater tão forte como a vida, mas a questão não é o quão forte você consegue bater. É o quão forte você consegue apanhar e continuar seguindo em frente".

(Rocky Balboa)

## RESUMO

A crescente demanda por alternativas sustentáveis aos pesticidas sintéticos estimulou o desenvolvimento de biopesticidas naturais com impacto ambiental reduzido e alta eficácia. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo formular e caracterizar um biopesticida inovador à base de quitosana, celulose e óleo essencial de eugenol na forma de uma emulsão Pickering. As propriedades físico-químicas, a estabilidade estrutural e a retenção da substância bioativa foram avaliadas com vistas ao seu uso na agricultura sustentável. Os resultados mostraram que a combinação de quitosana e celulose desempenha um papel fundamental na estabilidade da emulsão, com a quitosana promovendo a formação de redes de polímeros coesos, reduzindo a separação de fases e permitindo a liberação controlada do eugenol. A análise reológica revelou um comportamento pseudoplástico, característico de sistemas cuja viscosidade diminui sob o efeito do cisalhamento, o que favorece a disseminação da emulsão no solo. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) revelou interações intermoleculares entre os biopolímeros e o óleo essencial, enquanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou diferenças morfológicas nas emulsões, sugerindo uma influência direta na adesão ao substrato agrícola. Além disso, os estudos de potencial zeta mostraram que a estabilidade da emulsão estava ligada à carga da superfície da partícula, com formulações ricas em quitosana exibindo maior repulsão eletrostática e menor tendência à agregação. A análise gravimétrica mostrou que a retenção de eugenol foi modulada pela proporção de biopolímeros, influenciando na capacidade de encapsulamento da substância bioativa. Esses resultados destacam o potencial dessa formulação como uma alternativa viável aos pesticidas tradicionais, oferecendo uma abordagem sustentável e eficaz para o gerenciamento agrícola. Estudos futuros poderão se concentrar na otimização da proporção quitosana/celulose e na avaliação da biodegradabilidade e do impacto ecotoxicológico da formulação, com vistas à sua ampla utilização na agricultura sustentável.

**Palavras-chave:** **Biopesticida natural; Quitosana; Celulose; Eugenol; Emulsão Pickering.**

## ABSTRACT

The growing demand for sustainable alternatives to synthetic pesticides has stimulated the development of natural biopesticides with reduced environmental impact and high efficacy. In this context, this study aimed to formulate and characterize an innovative biopesticide based on chitosan, cellulose and eugenol essential oil in the form of a Pickering emulsion. The physicochemical properties, structural stability and retention of the bioactive substance were evaluated with a view to its use in sustainable agriculture. The results showed that the combination of chitosan and cellulose plays a key role in the stability of the emulsion, with chitosan promoting the formation of cohesive polymer networks, reducing phase separation and allowing the controlled release of eugenol. Rheological analysis revealed pseudoplastic behavior, characteristic of systems whose viscosity decreases under the effect of shear, which favors the spread of the emulsion in the soil. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed intermolecular interactions between the biopolymers and the essential oil, while scanning electron microscopy (SEM) revealed morphological differences in the emulsions, suggesting a direct influence on adhesion to the agricultural substrate. In addition, zeta potential studies showed that emulsion stability was linked to the particle's surface charge, with formulations rich in chitosan exhibiting greater electrostatic repulsion and a lower tendency to aggregate. Gravimetric analysis showed that eugenol retention was modulated by the proportion of biopolymers, influencing the encapsulation capacity of the bioactive substance. These results highlight the potential of this formulation as a viable alternative to traditional pesticides, offering a sustainable and effective approach to agricultural management. Future studies could focus on optimizing the chitosan/cellulose ratio and assessing the biodegradability and ecotoxicological impact of the formulation, with a view to its widespread use in sustainable agriculture.

**Keywords:** Natural biopesticide; Chitosan; Cellulose; Eugenol; Pickering emulsion.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Visão geral de um nematoide de solo.....	20
<b>Figura 2:</b> Sintomas causados pelo nematoide de galhas em lavoura de soja.....	22
<b>Figura 3:</b> Diagrama de desacetilação da quitina.....	27
<b>Figura 4:</b> Estrutura química da quitosana .....	28
<b>Figura 5:</b> Estrutura química da celulose .....	29
<b>Figura 6:</b> Principais vias de formação de celulose.....	30
<b>Figura 7:</b> Estrutura química do eugenol.....	33
<b>Figura 8:</b> Fenômenos de instabilidade da emulsão óleo/água (O/A).....	38
<b>Figura 9:</b> Efeito do tamanho das partículas na emulsão Pickering.....	40
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática de sistema de liberação controlada.....	46
<b>Figura 11:</b> Representação gráfica dos perfis de liberação tardia e contínua.....	47
<b>Figura 12:</b> Panorama geral do desenvolvimento da pesquisa para a produção das emulsões de quitosana/celulose com e sem eugenol. ....	53
<b>Figura 13:</b> Matérias – primas utilizadas. (a) Quitosana; (b) Celulose; (c) Eugenol. ....	54
<b>Figura 14:</b> Latossolo vermelho - Solo utilizado na retenção das emulsões.....	55
<b>Figura 15:</b> Análise visual obtida após o processo de centrifugação das emulsões contendo eugenol.....	69
<b>Figura 16:</b> Varredura do eugenol em água após agitação no homogeneizador Turrax.....	71
<b>Figura 17:</b> Comparação das varreduras das emulsões sem eugenol e com eugenol com variação temporal de produção (Mês zero e após 4 meses) com as varreduras de eugenol, quitosana e celulose. (a)Varredura Eugenol, Celulose e quitosana; (b)Todas as formulações sem eugenol; (c) Todas formulações contendo eugenol produzidas no mês zero; (d) Todas as formulações contendo eugenol produzidas após 4 meses.....	73
<b>Figura 18:</b> Tiras indicadoras de pH indicando pH 4 para ambas formulações das emulsões com e sem eugenol.....	76
<b>Figura 19:</b> Gráfico Viscosidade Aparente x Taxa de Cisalhamento das emulsões contendo eugenol em sua formulação (E-Qui-Cel_10_E, E-Qui-Cel_30_E, E-Qui-Cel_50_E, E-Qui-Cel_70_E, E-Qui-Cel_90_E).....	84
<b>Figura 20:</b> Espectro de FTIR do eugenol na região entre 4000 e 400 cm <sup>-1</sup> .....	86
<b>Figura 21:</b> Espectro de FTIR da quitosana e celulose na região entre 4000 e 400 cm <sup>-1</sup> .....	88
<b>Figura 22:</b> Espectros de FTIR dos filmes derivados das emulsões E-Qui-Cel_10_E, E-Qui-Cel_30_E, E-Qui-Cel_50_E, E-Qui-Cel_70_E e E-Qui-Cel_90_E. As linhas pontilhadas	

indicam algumas das bandas características dos materiais puros que são encontrados nos filmes obtidos das emulsões.....	89
<b>Figura 23:</b> Espectros de FTIR do solo, celulose, quitosana e das emulsões depositadas sobre o solo. (E-Qui-Cel_10_E, E-Qui-Cel_30_E, E-Qui-Cel_50_E, E-Qui-Cel_70_E e E-Qui-Cel_90_E). As linhas pontilhadas indicam algumas das bandas características dos materiais puros que são encontrados nas amostras das emulsões sobre o solo. ....	90
<b>Figura 24:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos materiais puros. ....	92
<b>Figura 25:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme derivado das emulsões. (a) E-Qui-Cel_10_E; (b) E-Qui-Cel_30_E. ....	93
<b>Figura 26:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme derivado das emulsões.....	94
<b>Figura 27:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das emulsões depositadas sobre o solo. (a) E-Qui-Cel_10_E; (b) E-Qui-Cel_30_E; (c) E-Qui-Cel_50_E; (d) E-Qui-Cel_70_E; (e) E-Qui-Cel_90_E;.....	97
<b>Figura 28:</b> Variação de massa da quitosana, celulose e solo ao adicionar eugenol. ....	99
<b>Figura 29:</b> Variação de massa do solo ao adicionar as emulsões contendo eugenol. ....	102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Ocorrência de eugenol e sua concentração em seções específicas das plantas. ....	34
<b>Tabela 2:</b> Modelos e suas respectivas equações para ajuste de dados de liberação de compostos encapsulados. ....	49
<b>Tabela 3:</b> Composição Mássica e Proporção de Soluções de Quitosana e Celulose em Emulsões Biopoliméricas. ....	57
<b>Tabela 4:</b> Composição Mássica e Proporção de Soluções de Quitosana, Celulose e Eugenol em Emulsões Biopoliméricas Contendo Eugenol. ....	57
<b>Tabela 5:</b> Tipos de amostras formadas e suas caracterizações. ....	57
<b>Tabela 6:</b> Massas dos materiais puros e com adição de eugenol. ....	66
<b>Tabela 7:</b> Massas de solo puro e solo após adição de eugenol ( $m_0$ ). ....	67
<b>Tabela 8:</b> Potencial zeta das emulsões sem adição de eugenol. ....	78
<b>Tabela 9:</b> Potencial zeta das emulsões com adição de eugenol. ....	80
<b>Tabela 10:</b> Correlação entre número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de absorção no infravermelho e estrutura de eugenol. ....	87

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	OBJETIVOS: .....	18
2.1.	Objetivo Geral:.....	18
2.2.	Objetivos Específicos:.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Agronegócio .....	19
3.2	Nematoides e o impacto negativo para as plantações.....	20
3.3	Uso de pesticidas químicos e seus impactos ambientais e na saúde humana.....	22
3.4	Utilização de biopesticidas/ pesticidas “verdes” para o controle de nematoides	24
3.5	Biopolímeros .....	26
3.5.1	Quitosana .....	27
3.5.2	Celulose .....	29
3.6	Óleos essenciais.....	31
3.6.1	Eugenol .....	33
3.7	Método de Emulsão .....	35
3.7.1	Emulsão Pickering .....	39
3.7.2	Propriedades de estabilidade da emulsão.....	41
3.7.3	Potencial Zeta para análise de emulsões .....	41
3.9	Propriedade reológica .....	42
3.9.1	Viscosidade .....	43
3.10	Sistema de liberação controlada do bioativo .....	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1	Materiais.....	54
4.2	Produção de emulsão a base de quitosana, celulose e eugenol .....	55
4.2.1	Preparo de soluções estoque de quitosana e celulose .....	55

4.2.2 Preparo de emulsões do tipo quitosana/celulose e quitosana/celulose/eugenol .....	56
4.3 Caracterização das emulsões formadas .....	57
4.3.1 Teste de centrifugação.....	58
4.3.2 Avaliação da estabilidade e retenção de eugenol em sistemas emulsionados por UV-Vis .....	58
4.3.3 Potencial Zeta .....	59
4.3.4 pH.....	60
4.3.5 Análise reológica.....	61
4.3.6 Análise da formação de filmes poliméricos a partir das emulsões via evaporação da fase contínua .....	63
4.3.7 Análise química por Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos insumos (quitosana, celulose e eugenol) e das emulsões desenvolvidas .....	63
4.3.8 Análise morfológica utilizando Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos insumos (quitosana, celulose e solo), dos filmes das emulsões contendo eugenol e das emulsões contendo eugenol sobre o solo.....	64
4.3.9 Análise gravimétrica .....	65
5     RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	68
5.1 Centrifugação.....	68
5.2 Avaliação da estabilidade e retenção de eugenol em sistemas emulsionados por espectrofotometria UV-Vis .....	70
5.3 Influência do potencial zeta e do pH na estabilidade de emulsões.....	75
5.3.1 Influencia do pH nas emulsões .....	76
5.3.2 Influencia do potencial zeta nas emulsões sem eugenol.....	77
5.3.3 Emulsões com adição de eugenol .....	79
5.4 Análise reológica (Viscosidade) .....	82
5.5 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos insumos e filmes derivados das emulsões .....	86

5.6 Análise Morfológica (MEV).....	91
5.6.1 Análise morfológica dos insumos e do solo.....	91
5.6.2 Análise morfológica dos filmes derivados das emulsões contendo eugenol	93
5.6.3 Análise morfológica das emulsões sobre o solo .....	95
5.7 Análise gravimétrica .....	99
5.7.1 Estudo da retenção do Eugenol nos biopolímeros quitosana, celulose e eugenol em fase sólida.....	99
5.7.2 Estudo da retenção das emulsões contendo eugenol em solo .....	101
5.7.3 Comparativo Análise gravimétrica .....	104
6 CONCLUSÕES .....	106
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

## 1 INTRODUÇÃO

O setor agrícola desempenha um papel fundamental no desenvolvimento econômico e social da maioria dos países em desenvolvimento e é um dos principais motores do progresso global. Com a aceleração do crescimento da população mundial, estimada em cerca de 9,9 bilhões de pessoas em 2054 (Bratovcic *et al.*, 2023; Jampílek & Králová, 2019; Macík *et al.*, 2020), a necessidade de maximizar a produtividade agrícola está se tornando cada vez mais urgente. A intensificação da produção e a globalização do comércio agrícola transformaram consideravelmente o cenário agroalimentar, impondo desafios relacionados à segurança alimentar, à sustentabilidade e ao manejo de pragas (Cheng *et al.*, 2021).

Entre os vários fatores que prejudicam a produção agrícola, as doenças de plantas representam uma grande ameaça e podem causar perdas econômicas anuais estimadas em US\$ 157 bilhões (Chen & Song, 2021). Entre os patógenos de maior impacto, os nematoides parasitas de plantas, vermes microscópicos pertencentes ao filo Nematoda, representam um desafio crítico. Presentes no solo e em vários ecossistemas (Laurindo *et al.*, 2020), esses organismos afetam uma variedade de culturas agrícolas, sendo os nematoides das galhas (*Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne arenaria*, *Meloidogyne hapla* e *Meloidogyne javanica*) os principais responsáveis pelas perdas de produtividade agrícola em todo o mundo (Chen & Song, 2021).

Para mitigar os danos causados por esses patógenos, o uso de pesticidas sintéticos, como inseticidas e nematicidas, tem sido amplamente difundido na agricultura industrializada. No entanto, a aplicação extensiva desses produtos químicos tem consequências negativas, como o desenvolvimento de resistência pelos organismos-alvo, a degradação ambiental e a contaminação dos recursos hídricos e do solo, colocando em risco a biodiversidade e a saúde humana (Gonçalves *et al.*, 2024; Lengai *et al.*, 2020; Saravanan, 2022). Em resposta a esses desafios, a busca por alternativas sustentáveis e ecologicamente corretas está crescendo, entre as quais os biopesticidas parecem ser uma solução promissora (Khursheed *et al.*, 2022).

Os biopesticidas são definidos como agentes naturais que atuam no controle de pragas agrícolas de forma direcionada, reduzindo o impacto ambiental e a toxicidade em comparação com os pesticidas convencionais (Bapat *et al.*, 2022; Jampílek & Králová, 2019; Macík *et al.*, 2020; Thakur *et al.*, 2020). Suas principais vantagens são a rápida biodegradação e a baixa toxicidade, garantindo maior segurança ambiental (Jampílek & Králová, 2019; Pan *et al.*, 2022).

No desenvolvimento de biopesticidas, os biopolímeros têm sido amplamente explorados devido às suas propriedades funcionais e biológicas, que são superiores às dos agroquímicos

convencionais. Materiais como os polissacarídeos apresentam alta biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade e são aplicáveis ao desenvolvimento de produtos agrícolas inovadores (Giraldo *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2022). Entre os biopolímeros mais promissores, a quitosana se destaca por suas propriedades antibacterianas, antifúngicas e bioestimulantes, o que a torna uma alternativa viável para combater doenças de plantas. Derivada da quitina, a quitosana é um polímero natural com inúmeras aplicações na agricultura sustentável (Bapat *et al.*, 2022; Jampílek & Král'ová, 2019; Periyasamy *et al.*, 2021; Saberi Riseh *et al.*, 2023; Seenivasan *et al.*, 2020).

Além disso, a celulose, o biopolímero natural mais abundante, tem sido amplamente utilizada na formulação de produtos agrícolas devido à sua resistência estrutural e compatibilidade ambiental. Extraída de resíduos agrícolas e florestais, seu uso para a estabilização de compostos bioativos tem se mostrado uma estratégia promissora para a formulação de biopesticidas mais eficazes e sustentáveis (Barhoum *et al.*, 2020; Fortunati & Balestra, 2019; Pascual & Martín, 2019; Riseh *et al.*, 2024; Seddiqi *et al.*, 2021).

Os óleos essenciais, que têm propriedades antimicrobianas, antifúngicas e nematicidas, são outro elemento-chave no desenvolvimento de biopesticidas (Catani *et al.*, 2022; Fuentes *et al.*, 2022; Maurya *et al.*, 2021; Saraiva *et al.*, 2021; Scapinello *et al.*, 2023; Thalappil *et al.*, 2024). O eugenol, composto fenólico presente no óleo essencial de cravo (*Syzygium Aromatum*), destaca-se por suas propriedades bioativas, em especial por sua ação antioxidante, antimicrobiana e nematicida, o que o torna um candidato promissor para o desenvolvimento de biopesticidas naturais (Das *et al.*, 2021; Frohlich *et al.*, 2023; Y. Li *et al.*, 2020; Santana *et al.*, 2021; Sebaaly *et al.*, 2022; Ulanowska & Olas, 2021).

No entanto, a alta volatilidade e a instabilidade físico-química do eugenol dificultam sua aplicação direta, tornando essencial a adoção de estratégias tecnológicas para sua proteção e liberação controlada. Uma das abordagens mais eficazes para superar essas limitações é o uso de emulsões Pickering, que estabilizam o óleo essencial usando partículas sólidas biodegradáveis (Jenjob *et al.*, 2019; Low *et al.*, 2020).

Diante desse cenário, o principal objetivo deste estudo é desenvolver e caracterizar um biopesticida baseado em uma emulsão Pickering, usando quitosana e celulose como biopolímeros estabilizadores e eugenol como ingrediente ativo. O objetivo é avaliar a estabilidade e as propriedades estruturais dessa formulação para garantir sua aplicabilidade na agricultura sustentável.

Mais especificamente, pretende-se desenvolver e caracterizar um sistema de encapsulamento baseado em emulsões Pickering, usando os biopolímeros mencionados para

estabilizar o eugenol. Além disso, a estabilidade da emulsão será analisada por meio da avaliação do potencial zeta e do comportamento gravimétrico ao longo do tempo. As propriedades reológicas da emulsão, como a viscosidade e o comportamento sob diferentes condições de cisalhamento, também serão estudadas. Por fim, será estudada a eficiência da encapsulação do eugenol, com foco na retenção do composto e sua proteção contra a volatilização.

Dessa forma, este trabalho visa a contribuir para o avanço do conhecimento na área de biopesticidas, promovendo soluções inovadoras e ecologicamente sustentáveis para o controle de pragas na agricultura. O uso de biopolímeros e óleos essenciais encapsulados em emulsões Pickering pode representar um avanço significativo no desenvolvimento de produtos agrícolas mais seguros e eficazes, reduzindo a dependência de pesticidas sintéticos e minimizando os impactos negativos sobre o meio ambiente.

## **2 OBJETIVOS:**

### **2.1.Objetivo Geral:**

Desenvolver e caracterizar um biopesticida à base de emulsão Pickering utilizando biopolímeros e o óleo essencial eugenol, avaliando sua estabilidade e propriedades estruturais para aplicação agrícola.

### **2.2.Objetivos Específicos:**

- Desenvolver e caracterizar um sistema de encapsulamento usando os biopolímeros quitosana e celulose para estabilizar o eugenol em emulsões Pickering;
- Realizar a avaliação detalhada das caracterizações físico-químicas, estruturais e funcionais dos materiais empregados, a fim de compreender suas propriedades e correlações com o desempenho na aplicação proposta;
- Estudar a eficácia do encapsulamento do eugenol, avaliando a capacidade da emulsão Pickering, estabilizada por quitosana e celulose, de promover a retenção do eugenol e reduzir sua perda por volatilização.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Agronegócio

Um dos principais fatores que impulsionam o desenvolvimento e progresso na maioria dos países em desenvolvimento é o setor agrícola. A população mundial vem crescendo exponencialmente. Segundo projeções desenvolvidas pela ONU, a população mundial atingirá o equivalente a aproximadamente 9,9 bilhões de pessoas em 2054. Tendo essa informação, cientistas e engenheiros ao redor do globo estão criando e adaptando inovações tecnológicas mais recentes para aumentar a produção agrícola (Bratovcic *et al.*, 2023; Jampílek & Král'ová, 2019; Mäcik *et al.*, 2020).

O recente aumento na produção de *comodities* agrícolas e no comércio internacional transformou radicalmente o panorama global, levando a um sistema agroalimentar cada vez mais globalizado (Reis *et al.*, 2024). Segundo dados do Ministério da Agricultura e Pecuária, em Abril de 2024, as exportações do agronegócio brasileiro atingiram um recorde de US\$ 15,24 bilhões, um aumento de 3,9% em relação aos US\$ 14,67 bilhões de Abril de 2023, representando 49,3% do total das exportações do Brasil. As exportações de grãos do Brasil atingiram quase 18,5 milhões de toneladas em Abril de 2024, um aumento de 6,7% em comparação com 17,3 milhões de toneladas em Abril de 2023. A soja, principal produto de exportação do agronegócio brasileiro, constituiu a maior parte das exportações do setor. O volume exportado atingiu 14,70 milhões de toneladas, um aumento de 362,4 mil toneladas em relação a Abril de 2023, marcando o terceiro maior volume mensal já registrado. A China permaneceu como o principal importador de soja brasileira, adquirindo quase dez milhões de toneladas, equivalentes a US\$ 4,29 bilhões. Outro produto que impulsionou o crescimento das exportações nos primeiros quatro meses de 2024 foi o café verde, aproximadamente US\$ 958,32 milhões de dólares.

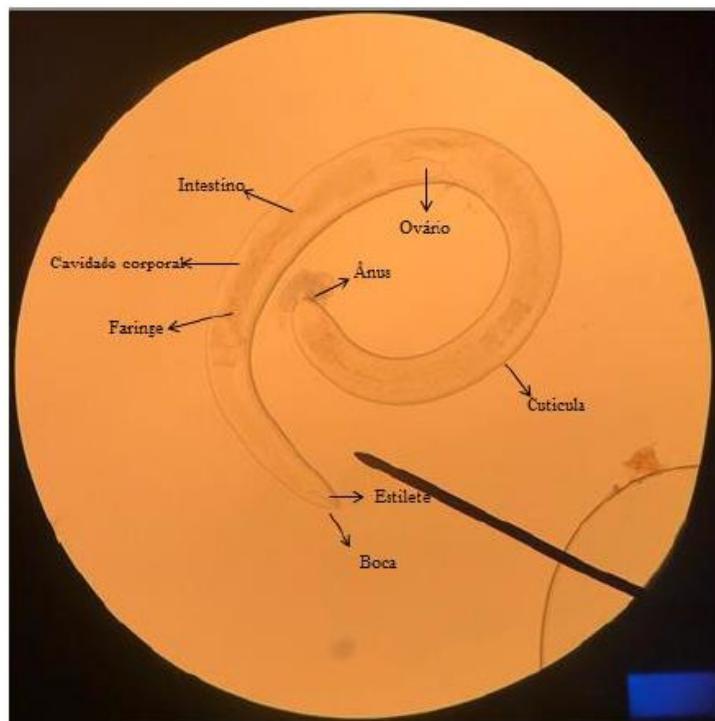
Uma grande problemática enfrentada pelos agricultores é a infestação por pragas, que danifica cerca de 20 a 40% das colheitas, resultando em uma perda de US\$ 42,66 milhões de dólares anuais, o que acaba afetando também o consumidor final (Hyder *et al.*, 2023; Pirzada *et al.*, 2020). Com a agricultura atingindo níveis industriais e para que se possa manter a produtividade em grande escala, novas tecnologias no campo estão sendo adotadas, especialmente o uso de agrotóxicos. Entretanto, o uso amplo de agrotóxicos como inseticidas, herbicidas, fungicidas, entre outros pesticidas químicos sintéticos, pode fazer com que os organismos prejudiciais desenvolvam resistência às substâncias químicas utilizadas, além de provocar degradação ambiental e na contaminação da água e do solo, afetando negativamente

os ecossistemas e espécies não-alvo, inclusive os seres humanos (Gonçalves *et al.*, 2024; Lengai *et al.*, 2020; Saravanan, 2022).

### 3.2 Nematoides e o impacto negativo para as plantações

As doenças das plantas representam um sério risco que compromete substancialmente a qualidade e a quantidade dos produtos agrícolas, causando um prejuízo de aproximadamente US\$ 157 bilhões de dólares em perdas econômicas à agricultura mundial todos os anos (Chen & Song, 2021). O agronegócio brasileiro sofre perdas anuais de R\$ 35 bilhões causadas por fitoparasitas. Somente na produção de soja, essas perdas são estimadas em R\$ 16,2 bilhões, de acordo com a Sociedade Brasileira de Nematologia (Messa *et al.*, 2020apud SBN, 2017).

As plantas são um amplo conjunto de eucariotos multicelulares, e frequentemente são atacadas por diversos tipos de patógenos, como por exemplo, os nematoides (Taheri *et al.*, 2023), que são vermes microscópicos do Filo Nematoda, possuem corpo em formato cilíndrico com extremidades afiladas (Figura 1) e são classificados dentro da microbiota edáfica. São cosmopolitas e estão presentes no solo e em ambientes dulcícolas e marinhos (Laurindo *et al.*, 2020).



**Figura 1:** Visão geral de um nematoide de solo.

**Fonte:** Laurindo, 2020.

Segundo Laurindo *et al.*, 2020, os nematoídeos de solo são subdivididos em 3 classes (*e.g.*, *Enoplea*, *Chromadorea* e *Secernentea*) e 7 subclasses (*e.g.*, *Enoplia*, *Chromadoria*, *Diplogasteria*, *Dorylaimia*, *Rhabditia*, *Spiruria* e *Tylenchia*). E basicamente, são classificados em diferentes níveis taxonômicos com base na morfologia do aparelho bucal, do estilete e dos ovários das fêmeas. Em alguns gêneros é possível diferenciar morfologicamente fêmeas e machos. Há também os nematoídeos que podem ser classificados quanto ao seu hábito alimentar, podendo ser:

- a. Bacteriófagos: Nematoídeos que se alimentam de bactérias presentes no solo e que são identificados por possuir um aparelho bucal ornamentado.
- b. Fitófagos: Nematoídeos que se alimentam das raízes das plantas, são classificados como parasitas de plantas.
- c. Fungívoros: Nematoídeos que se alimentam de fungos.
- d. Onívoros: Nematoídeos que se alimentam de uma vasta variedade de organismos do solo.
- e. Carnívoros: Nematoídeos que se alimentam de outros nematoídeos e protozoários.

Sendo que o maior grupo de nematoíde existente é o dos fitófagos. Os três principais parasitas de plantas, entre os nematoídeos, em todo o mundo são os nematoídeos das galhas, os nematoídeos de cisto e os nematoídeos de lesões radiculares. Os nematoídeos das galhas são os parasitas de plantas mais notórios, distribuídos mundialmente e atacando quase todas as plantas vasculares. Entre eles, os quatro nematoídeos de galhas mais importantes são: *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne arenaria*, *Meloidogyne hapla* e *Meloidogyne javanica* (Chen & Song, 2021).

De acordo com as informações do Manual de identificação de doenças de soja, 2023, o ciclo de vida do nematoíde de galhas é muito influenciado pela temperatura. A 25°C, o ciclo se completa entre três e quatro semanas (Soares *et al.*, 2023). Quando a planta hospedeira é atacada, as partes aéreas não apresentam sintomas específicos até os estágios médio e tardio, como amarelecimento e murchamento das folhas. Esses sintomas são facilmente confundidos com a falta de nutrientes e água (Chen & Song, 2021). Em plantações de soja, por exemplo, onde as áreas estão infestadas pelos nematoídeos de galhas, as plantas afetadas aparecem em reboleiras, ou seja, com folhas normalmente apresentando manchas cloróticas ou necroses entre as nervuras (folha "carijó") (Figura 2a). Às vezes, pode não haver redução no tamanho das plantas, mas, durante o florescimento, nota-se um intenso abortamento de vagens e amadurecimento prematuro. Nas raízes atacadas (Figura 2b), observam-se galhas de tamanho e número variados, dependendo da suscetibilidade da cultivar de soja e da densidade populacional do nematoíde.

No interior das galhas, estão localizadas as fêmeas do nematoide (Figura 2c), estas possuem coloração branco-pérola e têm o formato de pera. A diagnose requer a análise de amostras de solo e/ou raízes em laboratório de nematologia (Soares *et al.*, 2023).

Conforme relatado por Chen & Song, 2021 e Messa *et al.*, 2020, controlar nematoides parasitas nas raízes das plantas é difícil sem o uso de nematicidas sistêmicos, o que aumenta significativamente a dificuldade de manejo dos nematoides das galhas.



**Figura 2:**Sintomas causados pelo nematoide de galhas em lavoura de soja.

(a) Áreas de reboleiras. (b) Raízes atacadas por nematoides de galhas de tamanho e número variados. (c) interior das galhas, estão localizadas as fêmeas do nematoide de galhas, estas possuem coloração branco-pérola e têm o formato de pera.

**Fonte:** Soares *et al.*, 2023.

### 3.3 Uso de pesticidas químicos e seus impactos ambientais e na saúde humana

Desde os primórdios da civilização, têm-se buscado abordagens mais eficazes e rápidas para cultivar e preservar os recursos alimentares. Um exemplo disso é o cultivo conjunto de vegetação venenosa e nutritiva no mesmo local, aproveitando o efeito protetor das plantas tóxicas para eliminar insetos. Da mesma forma, o enxofre elementar foi utilizado ao longo deste período. Esses foram os métodos iniciais para a remoção de pragas durante séculos. Por volta de 1500, surgiram os primeiros usos de "para-pesticidas", como mercúrio e arsênico. Essas substâncias foram utilizadas até o início da era dos pesticidas sintéticos, a partir de 1940, inicialmente para destruir reservas alimentares durante a Segunda Guerra Mundial e, mais tarde,

como ferramentas valiosas na agricultura (Abubakar *et al.*, 2019). Segundo Lignani & Brandão, 2022, a disseminação do uso de pesticidas na agricultura está associada à "Revolução Verde" e à difusão do modelo agroindustrial, especialmente a partir de 1950. Historicamente, projetos financiados pela Fundação Rockefeller, pela Fundação Ford e pelo governo dos Estados Unidos, por meio da United States Agency for International Development (Usaid), acreditavam que o aumento da produção agrícola dependia da adoção de técnicas "modernas". Essas técnicas envolviam o uso de insumos químicos (pesticidas e fertilizantes), a motorização do cultivo e da colheita, a produção de variedades resistentes a intempéries e de sementes geneticamente homogêneas. A perspectiva de aumentar a produção, reduzir as "pragas" agrícolas e diminuir o tempo entre o plantio e a colheita incentivou a adoção dessas técnicas em numerosos países da América Latina, África e Ásia. Além das inovações técnico-científicas, a disseminação desse modelo recebeu forte apoio do governo americano, pois estava também ligada a uma estratégia geopolítica de contenção do comunismo em países mais pobres durante a Guerra Fria.

No Brasil, a "Revolução Verde" chegou com o objetivo de erradicar a fome e impulsionar o desenvolvimento. No contexto da agricultura brasileira, observa-se que, enquanto em alguns países utiliza-se o termo "pesticida" para se referir a substâncias químicas aplicadas no cultivo, no Brasil predomina a nomenclatura "agrotóxico". O termo "agrotóxico" foi criado em 1977 pelo pesquisador Adilson Paschoal, PhD em Agronomia, e resulta da junção das palavras gregas "agro" (campo) e "tokicon" (veneno). Segundo Paschoal, o vocábulo é adequado pois abrange todos os produtos de natureza tóxica usados nas atividades agrícolas para o controle de insetos, pragas, patógenos e ervas invasoras (Vipievski Júnior *et al.*, 2022).

Segundo a Embrapa (2024), o consumo anual de agrotóxicos no Brasil supera 300 mil toneladas de produtos comerciais. Em termos de ingrediente ativo (i.a.), são consumidas cerca de 130 mil toneladas por ano. Esse consumo aumentou 700% nos últimos quarenta anos, enquanto a área agrícola expandiu 78% no mesmo período. Estes dados evidenciam que o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, tanto em quantidade quanto em diversidade de produtos permitidos. Muitos agrotóxicos autorizados no Brasil, como a ametrina e a hexazinona utilizados no cultivo do abacaxi, banana, algodão, café, milho e cana de açúcar, são proibidos em outros países, especialmente na Europa. Essa flexibilização está associada ao fato de que o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas globais, com o agronegócio sendo um dos principais motores da economia. Além disso, devido às condições climáticas favoráveis, o Brasil consegue produzir praticamente o ano todo, o que aumenta o consumo de agrotóxicos (Vipievski Júnior *et al.*, 2022).

O uso global de pesticidas sintéticos apresenta várias desvantagens, incluindo altos custos, efeitos nocivos, resíduos de pesticidas, surgimento de cepas de fitopatógenos resistentes e ameaças à saúde humana (Khursheed *et al.*, 2022; Saroj *et al.*, 2019). Sabe-se que os pesticidas causam 70% das intoxicações humanas e mais de 50% da ecotoxicidade em água doce (X. Li *et al.*, 2023). É importante salientar que, durante esse período de criação e desenvolvimento, vários cientistas alertaram para os efeitos adversos dos pesticidas na saúde humana com o uso prolongado. Por exemplo, o aumento significativo no número de pacientes com linfoma é um tema que ainda hoje é discutido (Abubakar *et al.*, 2019).

Com a crescente conscientização sobre os impactos na saúde humana e na proteção ambiental, os nematicidas altamente tóxicos tornaram-se inadequados para o desenvolvimento sustentável da agricultura moderna, os nematicidas como brometo de metila e dibromocloropropano não são mais comercializados. Nematicidas tradicionais, como o fostiazato e a abamectina, enfrentarão restrições cada vez maiores devido aos seus efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana (Chen & Song, 2021). Tendo em vista toda essa problemática, tecnologias inovadoras de pesticidas são fundamentais para que se possa obter uma agricultura sustentável, melhorar a produção de alimentos em escala global e reduzir os riscos ambientais colaterais (X. Li *et al.*, 2023). O uso de biopesticidas é uma das principais estratégias para combater todos os tipos de pragas de forma ecologicamente correta (Khursheed *et al.*, 2022).

### **3.4 Utilização de biopesticidas/ pesticidas “verdes” para o controle de nematoides**

Estratégias de gestão integrada para o controle de nematoides parasitas de plantas estão se tornando cada vez mais importantes. Essas estratégias dependem de locais específicos, métodos de gestão sustentáveis e da correta seleção e utilização de nematicidas. Práticas como o cultivo de novas variedades resistentes, a desinfecção do solo antes do plantio, a rotação de culturas, a mudança de épocas de plantio e estratégias de pousio são frequentemente empregadas para controlar os nematoides. Embora muitas dessas estratégias sejam menos dispendiosas, elas nem sempre são tão eficazes quanto os nematicidas no controle dos nematoides. A combinação de métodos de controle não pesticidas com nematicidas altamente eficientes e pouco tóxicos geralmente resulta em uma gestão mais eficaz das populações de nematoides. No entanto, descobrir novos nematicidas que sejam altamente eficientes e pouco tóxicos continua sendo um grande desafio no manejo integrado de nematoides (Cheng *et al.*, 2021).

Os biopesticidas são agentes empregados no controle de pragas agrícolas que utilizam microrganismos, substâncias naturais ou processos biológicos específicos para combater pragas de maneira direcionada, diferenciando-se dos pesticidas químicos por sua abordagem menos agressiva ao meio ambiente e à saúde humana. No entanto, o termo "biopesticidas" é interpretado de maneira diferente pelas autoridades reguladoras da União Europeia e dos Estados Unidos. A Comissão Europeia (2008) define biopesticidas como "uma forma de pesticida baseada em microrganismos ou produtos naturais". Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA (2017)) especifica que "biopesticidas incluem substâncias naturais que controlam pragas (pesticidas bioquímicos), microorganismos que controlam pragas (pesticidas microbianos) e substâncias pesticidas produzidas por plantas contendo material genético adicionado (protetores incorporados em plantas, PIPs)". Em outras palavras, a EPA define biopesticidas como certos tipos de pesticidas derivados de materiais naturais, como animais, plantas, bactérias e certos minerais. Apesar dessas diferenças nas definições, o principal benefício dos biopesticidas é o controle eficaz das pragas agrícolas com impacto ambiental mínimo, tornando-os uma parte essencial dos programas de Manejo Integrado de Pragas (MIP) (Jampílek & Král'ová, 2019; Macik *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022; Thakur *et al.*, 2020).

Os biopesticidas possuem menor toxicidade, ou seja, utilizam-se de mecanismos não tóxicos como por exemplo o uso de feromônios, diversos óleos essenciais como o óleo de nim, onde interagem com o acasalamento (feromônios sexuais de insetos), atraindo as pragas para armadilhas. Os biopesticidas também possuem decomposição rápida e características de baixa exposição, superando os efeitos adversos dos pesticidas químicos, como persistência, bioacumulação e toxicidade na agricultura. É importante destacar que os biopesticidas não afetam a fotossíntese, o crescimento ou outros aspectos fundamentais da fisiologia das plantas. Em vez disso, eles são eficazes contra pragas biológicas. Diversos compostos químicos produzidos pelas plantas para defesa contra pragas foram identificados, como os óleos essenciais. Esses materiais são alternativas biodegradáveis e renováveis, podendo ser economicamente viáveis para uso prático. No entanto, a baixa eficácia, curta duração, desempenho inconsistente no campo e alto custo têm limitado o desenvolvimento dos biopesticidas (Jampílek & Král'ová, 2019; Pan *et al.*, 2022).

Conforme mencionado por Thakur *et al.*, 2020, no mercado dos Estados Unidos, estão disponíveis cerca de 200 produtos, em contraste com apenas 60 produtos similares no mercado da União Europeia, isto se deve a regulamentação regida na União Europeia, onde o sistema é concebido para pesticidas químicos, e isso funciona como uma barreira aos investimentos na

pesquisa e desenvolvimento de biopesticidas. No cenário do mercado global, os biopesticidas representam apenas uma pequena fração de proteção de culturas, com cerca de 5% de participação e um valor estimado em US\$ 3 bilhões de dólares anuais, porém a utilização de biopesticidas em nível global está aumentando gradativamente em aproximadamente 10% ao ano, isso indica que o valor do mercado global deve crescer ainda mais no futuro e que esses biopesticidas desempenham um papel notável em comparação com os pesticidas químicos.

Assim, a comunidade científica busca descobrir estratégias inovadoras e rentáveis de formulações para biopesticidas a partir de compostos naturais com propriedades antifúngicas, antibacterianas, antioxidantes e elicitoras, como por exemplo biopolímeros e óleos essenciais (Swaroop Rani *et al.*, 2020).

### **3.5 Biopolímeros**

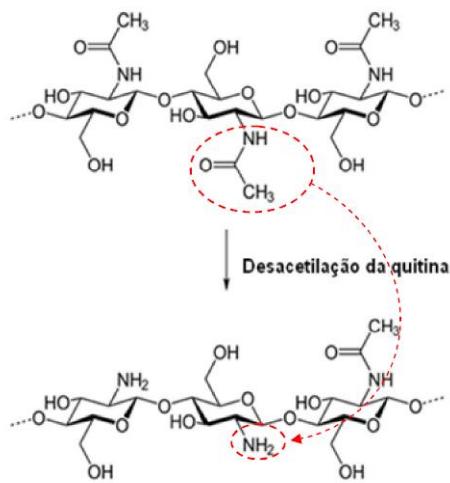
Um material polimérico é definido como biopolímero se for de base biológica, biodegradável ou possuir ambas as propriedades. De acordo com o método de produção, os biopolímeros podem ser extraídos diretamente da biomassa de origem vegetal ou animal, como polissacarídeos, proteínas e lipídios. Também podem ser polímeros produzidos por síntese química clássica a partir de monômeros renováveis de base biológica, como o poli (ácido lático) (PLA), ou polímeros produzidos por microrganismos selvagens ou geneticamente modificados, como poli (hidroxialcanoatos) (PHAs), poli (hidroxibutiratos) (PHBs), celulose bacteriana, xantana, gelana e pululana. Dependendo de sua origem, os biopolímeros podem ser classificados como polissacarídeos, proteínas, lipídios ou poliésteres alifáticos. Os polissacarídeos incluem amido, celulose, quitosana, alginato, carragenina, pectina e gomas, ou seus derivados. Proteínas e lipídios têm uso limitado na fabricação de biopolímeros (Azimi *et al.*, 2024; Giraldo *et al.*, 2023; Pinto *et al.*, 2021).

De acordo com Giraldo *et al.*, 2023, os polissacarídeos destacam-se no desenvolvimento de bioproductos para a agricultura. Suas propriedades biológicas e funcionais conferem características aprimoradas que superam os agroquímicos convencionais. Algumas das propriedades mais destacadas desses biopolímeros são biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade e interações específicas com diversos tecidos vivos (bioatividade). Esses atributos tornam os bioproductos desenvolvidos a partir desses materiais ecologicamente corretos. Além disso, como esses materiais são derivados de recursos renováveis, seu uso não impõe encargos ambientais. Exemplos de polissacarídeos aplicados à agricultura incluem: (i) materiais de encapsulamento de rizobactérias promotoras de crescimento de plantas (PGPR) para melhorar sua vida útil e inoculação, com alginato, amido e quitosana sendo os mais

utilizados; (ii) hidrogéis para condicionamento do solo, por meio da retenção de água ou agroquímicos para liberação lenta ou sustentada, com alginato, celulose e quitosana sendo os mais comuns; (iii) aditivos na plasticultura para a produção de filmes de cobertura morta, redes, embalagens, tubulações e silagem, com o amido sendo o mais empregado; e (iv) macromoléculas bioestimulantes/biocidas em sistemas de cultivo de hortaliças, onde a quitina e seus derivados são frequentemente utilizados (Jampílek & Král'ová, 2019; Singh *et al.*, 2022).

### 3.5.1 Quitosana

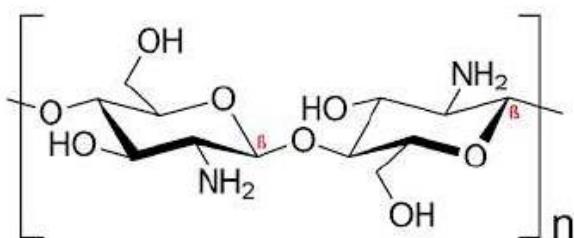
A quitosana é um copolímero de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranose e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranose de composição variável em função do grau médio de acetilação. É um polissacarídeo obtido a partir da desacetilação termoquímica da quitina na presença de álcalis, resultando na formação de D-glicosamina, que contém um amino livre (Figura 3), sendo que esta está presente nas carapaças de crustáceos. Após o refinamento, a quitosana apresenta uma estrutura cristalina rígida através de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (Jampílek & Král'ová, 2019; Seenuvasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022).



**Figura 3:** Diagrama de desacetilação da quitina.  
**Fonte:** Adaptado de Pena *et al.*, 2022 apud Rodrigues, 2017.

Em relação a sua estrutura química (Figura 4), possui grupos amina ( $\text{NH}_2$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) capazes de interagir com distintas moléculas e/ou íons. É insolúvel em água, bases aquosas e solvente orgânico, porém é solúvel em alguns ácidos diluídos (ácido acético, nítrico, clorídrico, perclórico e fosfórico) com pH inferior a 6,5 após agitação e também pode ser dissolvido em ácidos orgânicos, como ácido acético a 1%, ácido clorídrico a 1%, ácido láctico e ácido fórmico. No entanto, é insolúvel em ácido sulfúrico e ácido fosfórico. A solubilidade da

quitosana em materiais inorgânicos é limitada. Ela precipita em solução alcalina ou com poliâniões e forma gel em pH baixo. Em pH baixo, as aminas da quitosana são protonadas e carregadas positivamente ( $\text{NH}_3^+$ ), tornando a quitosana um polieletrólito catiônico solúvel em água. Por outro lado, quando o pH é maior que 6, as aminas da quitosana se desprotonam, o polímero perde sua carga e torna-se insolúvel. Diversos parâmetros cruciais, como tempo, temperatura, proporção de ácalis e peso molecular, têm um efeito significativo na solubilidade. Como a solubilidade depende fortemente do grau de desacetilação, pelo menos 80% da desacetilação deve ser concluída para atingir o nível desejado de solubilidade (Seenivasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022).



**Figura 4:** Estrutura química da quitosana.  
Fonte: Nasiri-Jahrodi *et al.*, 2022.

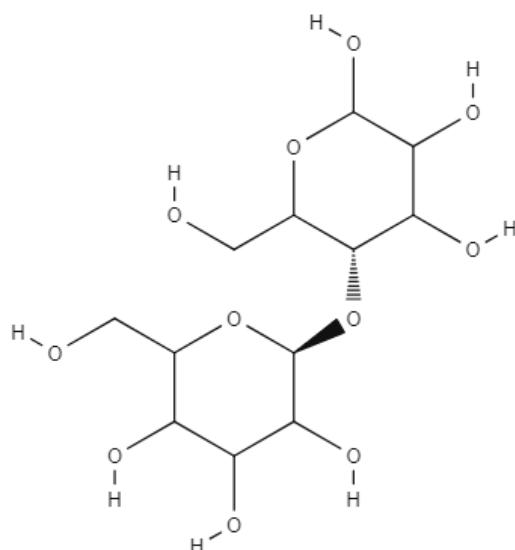
Baseado nos trabalhos de Periyasamy *et al.*, 2021 e Saberi Riseh *et al.*, 2023, a quitosana é uma molécula ativa com propriedades antibacterianas e antifúngicas, o que a torna adequada para aplicações agrícolas, como o controle de doenças de plantas. Suas características biológicas, incluindo não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixo custo de produção, fazem dela um biopolímero ecologicamente correto e adequado para diversas utilizações.

Estudos desenvolvidos por El-Habashy *et al.*, 2020, demonstraram o efeito da quitosana contra o Vírus do Mosaico da Alfafa (AMV) em plantas de Nicotiana glutinosa em condições *in vivo*. Seus resultados mostraram uma redução significativa na concentração de AMV, acompanhada pelo aumento do conteúdo de carboidratos, fenol, peroxidase e fenilalanina amonialiase. A avaliação da quitosana combinadas com folhas picadas de *Argemone mexicana* *eu.* e *Achyranthes áspера Terra Ricinus communis L.* como nematicida contra *Meloidogyne incógnita* em plantas de cenoura revelou a inibição da eclosão dos ovos e a mortalidade de juvenis de segundo estágio em condições *in vitro* e *in vivo*. A pesquisa concluiu que a quitosana possui atividade antimicrobiana de amplo espectro contra diversos organismos fitopatogênicos e induz várias respostas de defesa nas plantas (Saberi Riseh *et al.*, 2023).

### 3.5.2 Celulose

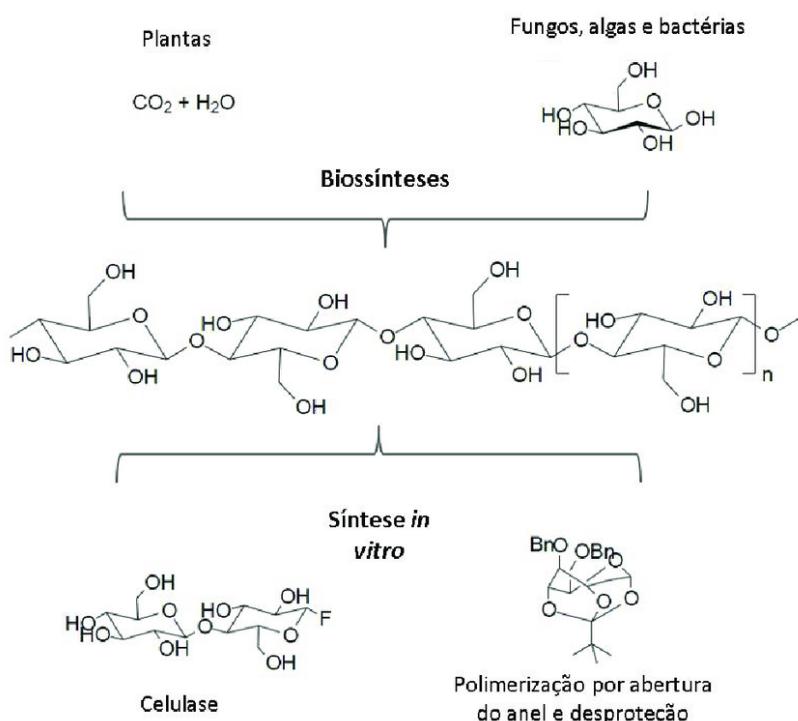
A celulose é o biopolímero natural e renovável mais abundante na natureza, sendo um dos principais componentes das paredes celulares da maioria das plantas, tendo como função manter as propriedades mecânicas, como rigidez e resistência (Barhoum *et al.*, 2020; Fortunati & Balestra, 2019; Pascual & Martín, 2019).

A celulose é composta por cadeias lineares de unidades de D-glicose ligadas por ligações  $\beta$ -1,4, ricas em grupos hidroxilas. Esse homopolímero de glicose anidra, com fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (Figura 5), é obtido de resíduos agrícolas e florestais. Na sua forma primária, a celulose possui uma estrutura altamente cristalina conhecida como celulose I, este tipo de celulose consiste nos alomorfos  $I\alpha$  e  $I\beta$ , que se diferenciam pelo empacotamento cristalino, estrutura molecular e ligações de hidrogênio, mas pode ser transformada em celulose II, uma forma regenerada e estruturalmente diferente, através do processamento em solução, ou seja, a celulose natural do tipo II é sintetizada por poucas espécies, principalmente bactérias. Suas cadeias de celulose são dispostas antiparalelamente com extensas ligações de hidrogênio interlamelares devido à sua estrutura cristalina distinta. A celulose do tipo II possui uma estabilidade termodinâmica superior à do tipo I. Essa transformação é irreversível, tornando as duas estruturas metaestáveis e altamente estáveis. Além disso, celulose III é obtida pela reação da celulose I ou II com diversas aminas, como por exemplo, amônia líquida. Em relação a celulose IV, a mesma pode ser produzida a partir do tratamento das demais celuloses com glicerol em altas temperaturas (Barhoum *et al.*, 2020; Riseh *et al.*, 2024; Seddiqi *et al.*, 2021).



**Figura 5:** Estrutura química da celulose.  
**Fonte:** Próprio autor.

A composição da celulose inclui carbono (44,4%), hidrogênio (6,1%) e oxigênio (49,4%). Na natureza, a celulose vegetal geralmente se encontra misturada com hemicelulose, pectina, lignina e outros componentes. Por outro lado, a celulose de origem microbiana é mais pura, com alto teor de água e elevada resistência mecânica devido às longas cadeias lineares. A extremidade não redutora da cadeia de celulose possui um grupo C4-OH, enquanto a extremidade redutora apresenta um grupo C1-OH com estrutura aldeído. Celuloses técnicas, como a polpa de madeira branqueada, podem conter grupos carbonila e carboxila adicionais. A estrutura molecular da celulose confere-lhe propriedades notáveis, como quiralidade, hidrofilicidade, degradabilidade e variabilidade química, devido à alta reatividade dos grupos hidroxila doadores. Ligações de hidrogênio contribuem para a formação de estruturas de fibra cristalina na celulose. A Figura 6 ilustra os quatro principais caminhos de processamento da celulose.



**Figura 6:** Principais vias de formação de celulose.

**Fonte:** Pascual e Martín, 2019.

Em geral, a celulose é insípida e inodora, insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, quiral, biodegradável, de baixa densidade, não abrasiva e não tóxica. Devido a essas características, a celulose é frequentemente vista como uma alternativa altamente compatível para substituir materiais à base de petróleo (Barhoum *et al.*, 2020; Riese *et al.*, 2024).

De acordo com Riseh *et al.*, 2024 apud Li e Chen, 2020, estudos foram desenvolvidos onde a partir da celulose, foram criados hidrogéis superabsorventes que funcionam como condicionadores de solo, retentores de água, e veículos para fertilizantes e nutrientes em campos agrícolas, sendo esta celulose sintetizada a partir de resíduos agrícolas por meio de métodos químicos e mecânicos. Neste estudo, um compósito superabsorvente acrílico-celulósico contendo bactérias de controle vegetal da espécie *Pseudomonas* foi avaliado quanto à retenção de água e proteção contra estresse hídrico em *Eucalyptus grandis*. O material superabsorvente atuou como um carreador eficiente para a introdução de bactérias benéficas no solo ao redor das mudas de eucalipto em ambiente de casa de vegetação. A matriz polimérica demonstrou elevada capacidade de preservar a viabilidade das bactérias no solo ao longo de um período prolongado de três meses. A interação aditiva entre o material superabsorvente e as bactérias benéficas configurou um sistema ambientalmente sustentável, contribuindo para o fortalecimento da resistência das plantas a estresses abióticos.

### **3.6 Óleos essenciais**

Os óleos essenciais são substâncias voláteis à temperatura ambiente e possuem caráter lipofílico, o que significa que têm afinidade com gorduras e não se dissolvem em meio aquoso. Eles são derivados de plantas aromáticas e são produzidos através de uma série de reações bioquímicas dentro de um ciclo conhecido como metabolismo secundário das plantas (Bernhardt Corrêa & Melo, 2023. apud Castro (2021))

Esses compostos podem ser considerados matéria-prima para a formulação de novos produtos naturais e podem ser utilizados como agentes analgésicos, anticancerígenos, inseticidas, antibacterianos, sedativos, expectorantes, estimulantes, antioxidantes, antivirais, entre outros, e na composição de diversos medicamentos. Além disso, eles possuem atividade direta contra fitopatógenos, como bactérias, nematoides e fungos, ou atuam indiretamente, ativando mecanismos de defesa das plantas contra esses patógenos. Aproximadamente 60% dos óleos essenciais têm propriedades antifúngicas e 35% exibem propriedades antibacterianas (Catani *et al.*, 2022; Da Silva, 2020 apud Kumar *et al.*, 2019; Saraiva *et al.*, 2021; Scapinello *et al.*, 2023).

Os óleos essenciais são extraídos de diversas partes de plantas medicinais e aromáticas, incluindo folhas, caules, cascas, flores, frutos e botões. Aproximadamente 3.000 óleos essenciais foram isolados de 2.000 espécies de plantas, e sabe-se que 300 deles são utilizados comercialmente (Maurya *et al.*, 2021). Segundo Thalappil *et al.*, 2024 apud Cagliero *et al.*, 2022; Stashenko e Martinez, 2017, a composição dos óleos essenciais é principalmente

determinada pelo uso da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). A cromatografia gasosa separa os componentes dos óleos essenciais com base em suas diferentes afinidades pelas fases estacionária e móvel na coluna cromatográfica, eluindo cada componente em um tempo de retenção específico. O detector de ionização de chama com GC fornece dados de tempo de retenção e picos. Os compostos eluidos são então identificados no espectrômetro de massa pelas razões massa-carga ( $m/z$ ), gerando espectros de massa únicos que são comparados com uma biblioteca de referência de compostos conhecidos. Embora a GC-MS convencional seja amplamente utilizada na análise de óleos essenciais, enfrenta alguns desafios. Por exemplo, compostos com tempos de retenção semelhantes podem coeluir na mesma coluna, e alguns constituintes dos óleos essenciais podem ter espectros de massa semelhantes, dificultando a separação eficaz. Para superar essas limitações, surgiram métodos inovadores, como o uso de duas colunas com polaridades diferentes, resultando na cromatografia gasosa multidimensional. Além disso, a introdução de líquidos iônicos como fases estacionárias melhorou as capacidades de separação, eliminando a necessidade de duas colunas complementares (uma polar e outra não polar) para caracterizar completamente o perfil químico de um óleo essencial.

Esses óleos são misturas complexas de diversos componentes bioativos, em média são constituídos por 20 a 60 compostos diferentes pertencentes a vários grupos químicos, como terpenos, terpenoides, álcoois, ésteres, cetonas, fenilpropanoides e aldeídos (Alves *et al.*, 2021; Catani *et al.*, 2022; Maurya *et al.*, 2021; Thalappil *et al.*, 2024 apud Louw, 2021; Sadgrove *et al.*, 2022). Eles têm características particulares, geralmente apresentando sabor ácido e picante, odor peculiar e coloração que varia de amarelo-pálido a incolor, com exceção do óleo de camomila, que é azul. Quando expostos a condições desfavoráveis, como luz e calor, esses compostos tendem a oxidar e escurecer (Bernhardt Corrêa & Melo, 2023 apud Santos 2011; Catani *et al.*, 2022).

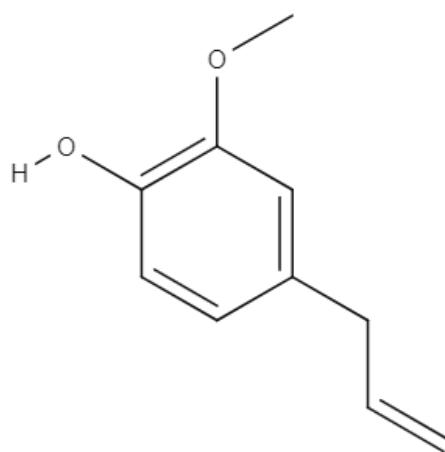
Atualmente, os óleos essenciais são amplamente utilizados nas indústrias cosmética e nutracêutica como componentes ou aditivos alimentares e aromatizantes. Seu uso na agricultura é especialmente interessante, pois ajudam na defesa das plantas contra fungos e bactérias fitopatogênicas, nematoides, além de serem eficazes no controle de ervas daninhas e na proteção das culturas (Catani *et al.*, 2022 apud Ascrizzi *et al.*, 2021). De acordo com o estudo de Rodrigues *et al.*, 2021, "O gênero *Piper sp.* vem se destacando na química e na prospecção biotecnológica por sua capacidade de produzir óleos essenciais com potencial biotecnológico para as áreas de saúde e agricultura." Isso destaca a importância dos óleos essenciais,

especialmente considerando as frequentes discussões na sociedade sobre o uso de agrotóxicos (Bernhardt Corrêa & Melo, 2023).

Conforme afirmado por Da Silva, 2020 apud Shao *et al.*, 2013; Marques, 2014; Mendes *et al.*, 2017, o óleo essencial tem a capacidade de penetrar na parede celular e na membrana plasmática dos patógenos. Isso é possível devido à sua natureza hidrofóbica, que pode modificar as estruturas dos polissacarídeos, ácidos graxos e fosfolipídeos. Suas propriedades antioxidantes também podem causar a lise celular, o que torna o óleo essencial eficaz no combate a esses organismos. Normalmente, os compostos que desempenham essa função incluem 1,8-cineol, carvacrol, carvona e timol.

### 3.6.1 Eugenol

O eugenol ( $C_{10}H_{12}O_2$ ; fenilpropanóide (Figura 7), denominado como 4-Alil-2-Metoxifenol de acordo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), é um composto aromático do grupo dos fenóis. Ele é frequentemente extraído de óleos essenciais naturais de plantas das famílias *Lamiaceae*, *Lauraceae*, *Myrtaceae* e *Myristicaceae*. É o componente principal do óleo de cravo (*Syzygium Aromatum*). Embora sua concentração varie conforme a espécie (Tabela 1), a maior quantidade é encontrada no S. aromático, com níveis entre 9.381,7 mg e 14.650 mg por 100 g de material vegetal fresco, sendo o principal responsável pelo aroma característico (Das *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2020; Santana *et al.*, 2021; Sebaaly *et al.*, 2022; Ulanowska & Olas, 2021).



**Figura 7:** Estrutura química do eugenol.  
**Fonte:** Próprio autor.

O eugenol é um líquido com uma consistência oleosa e cor que varia de límpido a amarelo claro, possuindo um aroma característico e picante, apresenta peso molecular de 164,20

g/mol, densidade de 1,0664 g/L. Ele é moderadamente solúvel em água, mas se dissolve bem em solventes orgânicos como álcool etílico, éter clorofórmio e óleo. A extração em laboratório do eugenol é realizada através da hidrodestilação. Em escala industrial, prefere-se o sistema de destilação por arraste de vapor. Contudo, segundo Frohlich *et al.*, 2023, através de dados de estudos realizados no Emirados Árabes Unidos, métodos de extração utilizando solventes e CO<sub>2</sub> supercrítico (40-60°C e 150 – 220 bar) também podem ser empregados para obter resultados mais eficazes. Existem também duas principais formas de produção sintética do eugenol, sendo que uma delas envolve a alilação do guaiacol com cloreto de alila e a outra por métodos biotecnológicos, utilizando a biotransformação através de vários microrganismos como *Corynebacterium spp.*, *Streptomyces spp.*, e *Escherichia coli* (Santana *et al.*, 2021 apud Cortés-Rojas *et al.*, 2014; Ulanowska & Olas, 2021).

**Tabela 1:** Ocorrência de eugenol e sua concentração em seções específicas das plantas.

Plantas	Seção	Concentração (mg/g)
Cravo, dente de alho	Flor, folha e caule	1809
Pimenta do reino	Fruta	36
Pimenta do reino	Folha	17.85
Cenoura	Semente	7
Manjericão	Folha	4.2 - 4.97
Canela do Ceilão, Canela	Casca	3.52
Cúrcuma	Folha	2.1
Louro da baía	Folha	1.34
Gengibre Chinês	Rizoma	0.4
Noz-Moscada	Semente	0.32
Orégano de pequena flor	Broto	0.055 - 0.125

**Fonte:** Adaptado de Ulanowska, 2021.

O eugenol possui várias propriedades funcionais como antioxidantes, analgésicas, antimutagênicas, antimicrobianas, anti-inflamatórias, antifúngicas, efeitos antivirais e nematicidas (Frohlich *et al.*, 2023). De acordo com os estudos desenvolvidos por Nasiou & Giannakou, 2020, o combate contra os nematoides das galhas (RKN; *Meloidoginas spp.*) durante 48 horas, foi muito promissor, inibindo 70% da eclosão dos ovos e reduzindo significativamente a quantidade de fêmeas no solo. Entretanto, suas aplicações são limitadas devido a sua alta volatilização e instabilidade físico-química a fatores ambientais tais como luz, calor e oxigênio, o que provoca a geração de radicais livres que comprometem a sua bioatividade (Freitas *et al.*, 2021 apud Burt, 2004; Mendes *et al.*, 2010; Hyldgaard *et al.*, 2012; Guía-García *et al.*, 2022).

Métodos tecnológicos como a encapsulação estão sendo desenvolvidos para que compostos bioativos permaneçam estáveis, melhorem suas funcionalidades e aumentem sua biodisponibilidade. Uma característica significativa dos bioativos encapsulados é sua liberação controlada sob condições específicas, como temperaturas e valores de pH particulares (Guía-García *et al.*, 2022 apud Aguilar-Tuesta *et al.*, 2018; Azevedo *et al.*, 2014; Cai *et al.*, 2019; Gaber Ahmed *et al.*, 2020; Gómez-Estaca *et al.*, 2017).

### 3.7 Método de Emulsão

Emulsões são sistemas formados por dois líquidos imiscíveis, onde um está disperso no outro na forma de pequenas partículas de tamanho variável, por meio de agitação. Essas dispersões heterogêneas podem ser classificadas como simples (óleo em água - O/A ou água em óleo - A/O), possuindo gotículas dispersas com diâmetro médio geralmente na faixa de 0,1 a 100 $\mu$ m ou multifásicas complexas, conhecidas como emulsões múltiplas, com gotículas dispersas com diâmetro de 0,1 a 10  $\mu$ m (Ho *et al.*, 2022; Jenjob *et al.*, 2019; Low *et al.*, 2020; Mudrić *et al.*, 2019).

De acordo com (Goodarzi & Zendehboudi, 2019; Håkansson, 2019; Niu *et al.*, 2023; Ravera *et al.*, 2021), emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis que, ao longo do tempo, passam por fenômenos de instabilidade, conforme a Figura 8, tais como:

- Separação gravitacional (creme ou sedimentação): Quando a emulsão é exposta à gravidade ou à força centrífuga, as gotículas de óleo se deslocam para cima (creme) ou para baixo (sedimentação) devido à diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua. Entretanto, o comportamento inverso pode ocorrer com o uso de agentes espessantes ou com a formação de cristais de gordura. Assim, medir com precisão a densidade das gotículas de óleo é fundamental. A estimativa da densidade dessas gotículas pode ser obtida por meio da Equação 1:

$$\rho_{gotícula} = \frac{r\rho_{interna} + \rho_{externa}}{r+3\delta} \quad (1)$$

Sendo  $\rho_{gotícula}$  a densidade total das gotículas,  $\rho_{interna}$  a densidade da gotícula do óleo puro e  $\rho_{externa}$  a densidade das gotículas contendo a camada de absorção,  $r$  é o raio das gotículas e  $\delta$  é a espessura da camada de absorção (sendo dada em nm).

Há modelos matemáticos que podem prever a separação gravitacional das emulsões, sendo representado pela Equação 2:

$$\vartheta_{Stokes} = - \frac{2gr^2(\rho_{gotícula} - \rho_{cp})}{9\eta_{cp}} \quad (2)$$

Sendo  $\vartheta_{Stokes}$  a velocidade de formação da sedimentação,  $r$  o raio das gotículas,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\rho_{gotícula}$  a densidade total das gotículas,  $\rho_{cp}$  a densidade da fase contínua e  $\eta_{cp}$  a viscosidade de cisalhamento da fase contínua.

Portanto, uma densidade adequada das gotículas de óleo, semelhante à da fase contínua, pode retardar ou até impedir a separação gravitacional. Além disso, gotículas de óleo menores e uma maior viscosidade da fase contínua também podem atrasar a separação gravitacional.

- Floculação: É o processo pelo qual duas ou mais gotículas se combinam, mantendo sua integridade individual. Em geral, a interação entre os flocos é fraca, podendo ser desfeita por agitação. Embora a floculação preserve os raios das gotículas, ela forma agregados ou aglomerados maiores, o que acelera a separação gravitacional e compromete a estabilidade da emulsão. No entanto, a floculação pode aumentar significativamente a viscosidade da emulsão e, em concentrações suficientemente altas, pode levar à formação de um gel, o que é essencial para a estabilidade a longo prazo de emulsões com alta fase interna.
- Coalescência: É o processo pelo qual duas ou mais gotículas de óleo se unem ou colidem devido ao movimento browniano, resultando na ruptura do filme interfacial e na fusão das pequenas gotículas em gotas maiores. A ruptura do filme interfacial é uma característica fundamental da coalescência. A espessura e a viscoelasticidade desse filme estão diretamente relacionadas à coalescência das gotículas de óleo. Em geral, um filme interfacial mais espesso e com maior viscoelasticidade pode inibir a coalescência até certo ponto.
- Amadurecimento de Oswald: É o processo em que grandes gotículas de óleo crescem à custa de pequenas gotículas, através da transferência de massa na fase contínua. Esse fenômeno ocorre principalmente em emulsões com fases oleosas parcialmente solúveis em água, como óleos essenciais, mas é raro em emulsões com triglicerídeos de cadeia longa, como óleos vegetais, devido à sua baixa

solubilidade em água e transferência de massa insignificante. Conforme a equação de Kelvin (Equação 3), a solubilidade das substâncias em gotículas esféricas aumenta progressivamente à medida que o tamanho das gotas diminui.

$$S(r) = S(\infty) \cdot \exp \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (3)$$

Sendo  $S(r)$  a solubilidade,  $S(\infty)$  a solubilidade quando  $r=\infty$  (solubilidade da fase contínua) da gota esférica,  $\sigma$  a tensão interfacial,  $V_m$  o volume molar da fase dispersa,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Sendo assim, a solubilidade das moléculas de soluto é maior em gotículas pequenas do que em grandes, resultando na migração de soluto das gotículas menores para as maiores. Isso provoca o encolhimento das pequenas e o crescimento das grandes. A taxa ( $\omega$ ) de crescimento das gotículas devido ao amadurecimento de Oswald pode ser medida pela Equação 4:

$$\omega = \frac{dr^3}{dt} = \frac{8\sigma DV_m S(\infty)}{9RT} \quad (4)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão de translação das moléculas de soluto através da fase contínua. A equação indica que a solubilidade da fase oleosa em água influencia significativamente a taxa de amadurecimento de Oswald, sendo que uma fase oleosa altamente solúvel pode acelerá-la. Além disso, essa taxa está relacionada à tensão interfacial óleo-água, com emulsificantes de menor tensão interfacial mostrando maior capacidade de inibição. Outro fator a ser ressaltado é que as características dos filmes interfaciais óleo-água impactam a taxa de amadurecimento de Oswald, filmes mais espessos e viscoelásticos podem resistir à ruptura das gotículas de óleo, inibindo o processo.

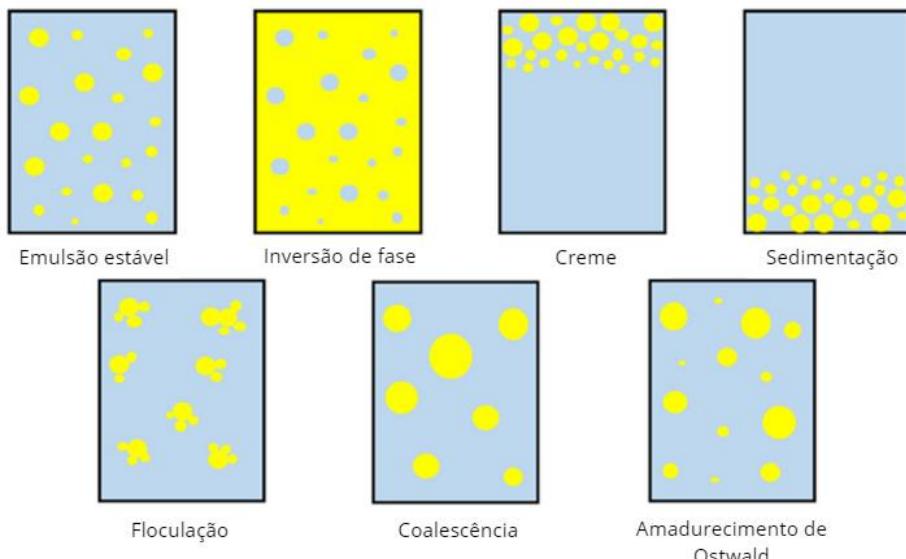
- Inversão de fase: A inversão de fase envolve a transformação de uma emulsão de óleo em água para uma emulsão de água em óleo, ou vice-versa. Em geral, essa mudança é indesejada, pois prejudica a aparência, a textura e a estabilidade de produtos alimentares, como produção de margarina e manteiga. Além disso, a inversão de fase também é problemática em operações de extração líquido-líquido. A inversão de fase em sistemas de emulsão ocorre apenas sob agitação

contínua e com uma fração volumétrica da fase dispersa suficientemente alta. Uma alta fração volumétrica aumenta a probabilidade de colisão entre as gotículas da fase dispersa, promovendo seu crescimento. Durante a agitação contínua, a superfície de uma gota maior deprime-se para encapsular a fase contínua. Portanto, a inversão de fase é um processo complexo que envolve sistemas O/A, A/O, A/O/A e O/A/O. Contudo, as gotículas encapsuladas podem se dispersar para a fase contínua. O encapsulamento e o desaparecimento ocorrem de forma simultânea, onde a fração volumétrica da fase dispersa aumenta enquanto o encapsulamento for dominante. A Equação 5 representa a probabilidade estimada de fuga (P).

$$P = \left( \frac{\pi \sigma R_{int}^2}{2A_H(1-\xi)^5} \right)^{-\frac{8(1+\lambda)}{9\pi m_{tot}(1-\xi)^3(2-\xi)}} \approx \left( \frac{\pi \sigma R_{int}^2}{2A_H} \right)^{-\frac{4(1+\lambda)}{9\pi m_{tot}}} \quad (5)$$

Sendo  $\sigma$  a tensão interfacial,  $R_{int}$  o raio interno,  $A_H$  a constante de Hamaker,  $\xi$  a razão entre o raio interno e o raio total da gotícula,  $\lambda$  a razão de viscosidade e  $m_{tot}$  o tempo de circulação adimensional.

A inversão de fase só ocorre quando a fração volumétrica da fase dispersa atinge um certo nível. Nesse estágio, o tamanho das gotas aumenta drasticamente, pois a ruptura das gotas não consegue compensar sua coalescência.



**Figura 8:** Fenômenos de instabilidade da emulsão óleo/água (O/A).

**Fonte:** Adaptado Niu *et al.*, 2023.

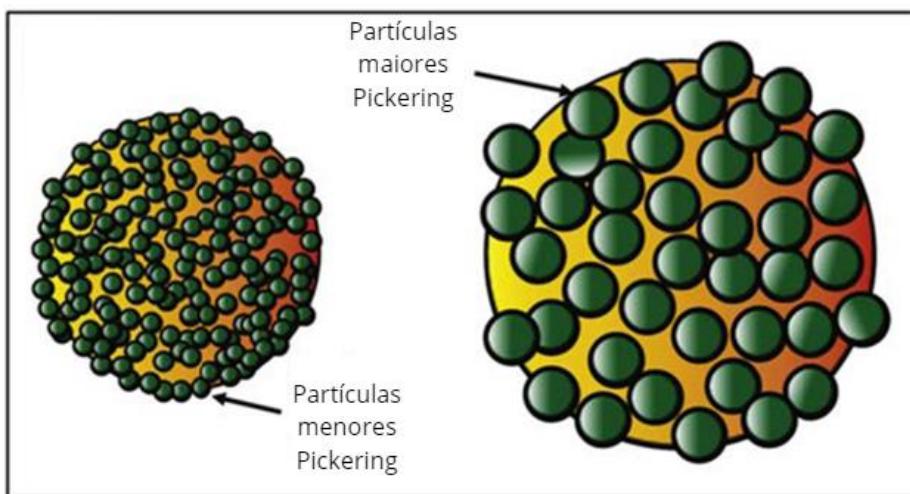
Para garantir a estabilidade desses sistemas a longo prazo, é necessário adicionar um terceiro componente chamado emulsionante. Emulsionantes são agentes de superfície ativos,

também conhecidos como substâncias anfifílicas, pois possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica em sua estrutura, os mais comuns incluem surfactantes de baixo peso molecular, polissacarídeos, proteínas, partículas sólidas, etc. A natureza anfifílica dos emulsionantes pode ser quantificada por meio da escala empírica HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico). Valores de HLB abaixo de 6 indicam que o agente de superfície é lipofílico, favorecendo a formação de emulsões água-em-óleo. Por outro lado, valores de HLB acima de 10 indicam que o agente é hidrofílico, sendo mais adequado para formar emulsões óleo-em-água (Ghirro, 2020 apud Shi *et al.*, 2019). Essa característica permite que o emulsionante se concentre na interface entre a fase polar (água) e a fase apolar (óleo), reduzindo a tensão superficial e possibilitando a estabilização de fases que inicialmente não são compatíveis, ou seja, forma-se um filme viscoelástico na interface óleo-água através de reticulação intermolecular. Essa tensão superficial, ou interfacial, refere-se à força necessária para romper a interface entre dois líquidos imiscíveis. Em emulsões óleo em água (O/A), o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, enquanto nas emulsões água em óleo (A/O), a água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua (Ding *et al.*, 2019; Ho *et al.*, 2022; Low *et al.*, 2020; Niu *et al.*, 2023; Ravera *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2019).

### **3.7.1 Emulsão Pickering**

A emulsão estabilizada por partículas sólidas, conhecida como emulsão Pickering, tem sido a preferência de muitos pesquisadores devido ao custo reduzido e facilidade de recuperação em comparação aos emulsionantes convencionais (Jenjob *et al.*, 2019; Low *et al.*, 2020).

Low *et al.*, 2020 e Ravera *et al.*, 2021, relatam que o desenvolvimento das emulsões Pickering começou no século XX, datando entre 1903 e 1907, com os trabalhos pioneiros de Ramsden e Pickering, respectivamente. A principal característica dessas emulsões é sua resistência à deformação, significativamente maior do que nas emulsões convencionais estabilizadas com surfactantes. Essa propriedade se deve à adsorção irreversível de partículas sólidas nas interfaces de dois líquidos imiscíveis, facilitada pelas propriedades de umedecimento parcial das partículas coloidais sólidas, ou seja, formam-se membranas rígidas quase sólidas nas superfícies das gotas, o que dificulta a coalescência principalmente para repulsão estérica ou eletrostática. Conforme ilustrado na Figura 9, as partículas sólidas devem ser morfologicamente menores do que as partículas de superfície, garantindo uma forte ancoragem na interface óleo-água devido à sua interação tanto com a água quanto com o óleo (Beltrán *et al.*, 2022 apud Aveyard *et al.*, 2003; Ding *et al.*, 2019).



**Figura 9:** Efeito do tamanho das partículas na emulsão Pickering.

**Fonte:** Adaptado de Low *et al.*, 2020.

Segundo Ding *et al.*, 2019 e Lopes, 2023 apud Wei & Huang, 2019, as emulsões Pickering se destacam por sua alta eficiência, estabilidade contra a oxidação lipídica e adequação para liberação controlada, tornando-se promissoras para sistemas de administração de medicamentos e nutracêuticos. Além disso, as versões baseadas em biopolímeros oferecem uma biossegurança significativamente maior comparada aos métodos tradicionais que utilizam surfactantes tóxicos. Inicialmente, essas emulsões receberam pouca atenção devido à limitação de materiais disponíveis, mas os avanços recentes na ciência e tecnologia de materiais, com partículas de molhabilidade superficial ajustável, ampliaram suas aplicações nas indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética, recuperação de petróleo e agricultura. Essas características explicam o crescente interesse científico e industrial nas emulsões Pickering.

No setor agrícola, vários estudos e estratégias estão sendo desenvolvidos para a produção de biopesticidas tendo em sua composição óleo essencial e biopolímero, onde utiliza-se do método de emulsão Pickering para encapsular o óleo essencial. Hammoud *et al.*, 2022, listou algumas pesquisas desenvolvidas onde houveram o encapsulamento dos óleos essenciais na produção de biopesticidas e as análises do mecanismo de liberação dos mesmos, onde a liberação de geraniol (Oliveira *et al.*, 2019), Lippiasidoides (Abreu *et al.*, 2012) e óleo de semente de nim (Sittipummongkol e Pechyen, 2018) a partir de partículas de base polimérica ocorreu via difusão Fickiana. Sittipummongkol e Pechyen (2018) demonstraram que a perda da integridade estrutural ao longo do tempo promove a saída do óleo essencial das partículas via difusão sob a influência de um gradiente de potencial químico.

### 3.7.2 Propriedades de estabilidade da emulsão

Devido à importância das emulsões como classe de material, muitos aspectos relacionados a elas foram amplamente documentados, e várias revisões abrangentes foram publicadas, em que os fundamentos da formação e estabilização de emulsões foram investigados. Em tais aplicações, a qualidade e as características das emulsões Pickering são cruciais, pois influenciam diretamente os resultados do processo. Propriedades como concentração, tamanho, interações e carga das gotículas nas emulsões Pickering têm um impacto significativo em seu desempenho. Diversos métodos experimentais e análises instrumentais são empregados para obter informações detalhadas sobre as características das gotículas das emulsões. Esses métodos são essenciais não apenas para a pesquisa e desenvolvimento de produtos à base de emulsões Pickering, mas também representam um recurso valioso e útil para a sociedade.

### 3.7.3 Potencial Zeta para análise de emulsões

O potencial zeta, representado pela letra  $\zeta$ , é uma propriedade que quantifica o potencial eletrocinético em sistemas químicos, definido como a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária ligada à partícula dispersa. Esse potencial afeta diretamente a estabilidade das dispersões: um alto valor de  $\zeta$  indica maior estabilidade devido à repulsão entre partículas, enquanto um baixo valor sugere menor estabilidade, resultando em agregação. Na superfície da gota, o potencial zeta desempenha um papel vital na estabilidade da emulsão. Um alto valor desse potencial gera uma forte repulsão eletrostática entre as gotas, evitando a floculação. O valor do potencial zeta depende do tipo e concentração de cargas na superfície, bem como do tipo e concentração de íons no líquido circundante (Lopes, 2023 apud Mayoral, 2014; Mudrić *et al.*, 2019; Niu *et al.*, 2023 apud Schmelz *et al.*, 2011).

O potencial zeta ( $\zeta$ ) pode ser definido pela Equação 10 de Helmholtz-Smoluchowski, a partir das medidas de mobilidade eletroforética ( $v_E$ ), onde  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica relativa,  $\varepsilon_r$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\mu$  é a viscosidade da solução,  $r$  é o raio da partícula e  $\kappa$  é o parâmetro de Debye-Hückel (Barranco, 2018).

$$v_E = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{\zeta}{6\pi\mu} (1 + kr) \quad (10)$$

Segundo Mudrić *et al.*, 2019, geralmente, emulsões com um potencial zeta superior a 25 mV em valor absoluto são estáveis. A estabilidade da emulsão melhora com o aumento do potencial zeta, devido ao fortalecimento das forças repulsivas entre as partículas.

### 3.9 Propriedade reológica

A reologia é a ciência que estuda como os materiais se deformam e/ou fluem quando submetidos a diferentes forças de cisalhamento (Duarte, 2020 apud Tadros T.F., 2005). Além disso, desempenha um papel fundamental na regulação da preparação da emulsão para sua aplicação em diferentes indústrias, incluindo alimentos, farmacêutico, cosméticos e agrícola. A reologia de uma emulsão depende de algumas variáveis, tais como, o tamanho e a distribuição das gotículas, a concentração da fase dispersa, e a natureza dos agentes emulsificantes utilizados. Características como a viscosidade e o comportamento viscoelástico são cruciais para prever como a emulsão irá se comportar sob diferentes condições de processamento e armazenamento. Uma emulsão com propriedades reológicas bem ajustadas pode apresentar uma textura desejável, resistência à separação de fases e uma vida útil prolongada.

Na reologia, os fluidos podem ser classificados como newtonianos ou não-newtonianos. Nos fluidos newtonianos, a tensão e a taxa de cisalhamento têm uma relação linear, ou seja, a viscosidade permanece constante independentemente da velocidade de deformação. Já nos fluidos não-newtonianos, essa relação é não-linear, e a viscosidade pode variar com a taxa de cisalhamento. As emulsões geralmente se comportam como fluidos não-newtonianos, especificamente pseudoplásticos. Isso significa que, quando submetidas a uma maior taxa de cisalhamento, sua viscosidade diminui. Esse comportamento acontece porque, ao aumentar a taxa de cisalhamento, as gotas da emulsão se deformam e se alongam, o que facilita o escoamento e reduz a resistência ao fluxo. Dessa forma, as emulsões se tornam mais fáceis de manipular e processar em diversas aplicações (Duarte, 2020 apud Schramm, 2005; Lovell & Schork, 2020; Niu *et al.*, 2023; Ravera *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2019).

O comportamento reológico da quitosana, um polissacarídeo catiônico derivado da quitina, tem sido amplamente estudado devido à sua importância para várias aplicações industriais e científicas. Segundo Cândido *et al.*, 2024, o comportamento reológico da quitosana em soluções aquosas é principalmente pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, uma propriedade típica de líquidos não newtonianos. O conhecimento científico mostra que a viscosidade da quitosana é influenciada por fatores como peso molecular, concentração da solução e pH do meio, e é maior em condições ácidas devido à protonação dos grupos de amina primária. Além disso, a presença de sais e a força iônica do

meio influenciam a viscosidade por meio de mecanismos de triagem eletrostática. Os testes reométricos indicam que as soluções de quitosana em concentrações acima de 1% p/v podem apresentar comportamento de gelificação sob determinadas condições, uma propriedade que pode ser usada no desenvolvimento de sistemas estruturados, como emulsões estabilizadas e formulações para a liberação controlada de bioativos (Sampaio *et al.*, 2023).

A celulose é um polímero estrutural insolúvel em água, mas seus derivados solúveis em água, como a carboximetilcelulose (CMC), a hidroxipropilmelcelulose (HPMC) e a celulose microcristalina (MCC), apresentam comportamento reológico diferente. A CMC, por exemplo, tem propriedades tixotrópicas e pseudoplásticas e é frequentemente usada para modificar a viscosidade de sistemas coloidais. Segundo estudos de Legrand *et al.*, 2023, um aumento no grau de substituição dos grupos carboximetil na cadeia de celulose favorece a solubilidade e a viscosidade da solução. Além disso, as suspensões que contêm CCM exibem o comportamento de um fluido de Bingham, em que é necessária uma força mínima para iniciar o fluxo, o que amplia sua aplicação em formulações estruturadas (Legrand *et al.*, 2023). Essa variedade de propriedades reológicas permite que os derivados de celulose sejam amplamente utilizados em formulações agroquímicas, pois ajudam a estabilizar dispersões e a controlar a liberação de ingredientes ativos.

No setor agrícola, a compreensão e o controle das propriedades reológicas da quitosana e da celulose são essenciais para o desenvolvimento de formulações inovadoras e ecologicamente sustentáveis. Os emulsificantes naturais à base de quitosana foram estudados para estabilizar os sistemas de decapagem, reduzindo a necessidade de surfactantes sintéticos e conferindo propriedades bioativas, como efeitos antifúngicos e antimicrobianos. Além disso, a modificação reológica de suspensões agroquímicas usando derivados de celulose ajuda a melhorar a adesão, a absorção de membrana e a biodisponibilidade de substâncias ativas, o que é essencial para o desenvolvimento de biopesticidas e fertilizantes de liberação controlada.

### **3.9.1 Viscosidade**

A viscosidade da fase contínua é fundamental para a estabilidade de uma emulsão, pois afeta de forma significativa a separação gravitacional. Uma maior viscosidade na fase contínua pode impedir o movimento das gotículas, inibindo a formação de sedimentação. Alguns hidrocolóides anfifílicos, como goma arábica, pectina de beterraba sacarina, goma de fibra de milho, amido modificado, celulose modificada, quitosana e complexos de polissacarídeos e proteínas, são usados como emulsionantes (Ho *et al.*, 2022; Niu *et al.*, 2023; Ravera *et al.*, 2021).

A viscosidade ( $\eta$ ), que é a medida da resistência de um fluido ao escoamento, pode ser calculada pela Equação 11, onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento e  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento aplicada. Os principais fatores que influenciam a viscosidade das emulsões incluem as viscosidades das fases contínua e dispersa, a fração volumétrica de gotas dispersas, o tamanho das gotas, a presença de cargas elétricas e a concentração e natureza do emulsificante utilizado.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (11)$$

A viscosidade da fase contínua, como a água, é especialmente importante em emulsões com baixo volume de fase dispersa. Se a viscosidade da fase dispersa for maior que a da contínua, as gotas mantêm uma forma esférica com pequenas deformações. No entanto, se a viscosidade da fase contínua for muito maior que a da dispersa, as gotas podem se deformar significativamente, fazendo a emulsão parecer uma espuma (Ho *et al.*, 2022; Niu *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2019).

A fração volumétrica da fase dispersa também é relevante, uma maior fração de gotas aumenta a interação entre elas, resultando em maior viscosidade da emulsão. O tamanho das gotas afeta a viscosidade de maneira que, para uma mesma fração volumétrica, gotas menores causam menor deformação e maior viscosidade, embora esse efeito não seja perceptível em emulsões muito diluídas. A presença de carga elétrica torna-se significativa em emulsões concentradas, onde a repulsão entre gotas carregadas aumenta a viscosidade, efeito observado na presença de surfactantes iônicos ou polieletrolitos. Além disso, o filme elástico formado pelos emulsificantes na interface das gotas também influencia a deformação delas. A natureza do emulsificante, incluindo sua solubilidade e distribuição entre as fases, tem um impacto substancial na reologia do sistema (Duarte, 2020 apud Derkach, 2009; Silva, 2022 apud Tadros, 2010).

Segundo Marcondelli, 2022 apud Reed, 1995; Fernandes, 2014; Niu *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2023, diversas relações empíricas foram propostas para modelar a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Para muitas aplicações de engenharia, essas relações podem ser bem representadas pelos modelos de Bingham, Ostwald de Waale e Herschel-Bulkley.

- **Modelo de Bingham:** Esse modelo é bi-paramétrico e, como o próprio nome sugere, deve ser utilizado para descrever fluidos plásticos de Bingham. Para que ocorra uma deformação cisalhante inicial, o fluido precisa que seja aplicada uma tensão mínima ( $\sigma_0$ ), conhecida como tensão de limite de escoamento. Para

valores de tensão inferiores a essa tensão limite, os fluidos binghamianos, teoricamente, se comportam como sólidos. O modelo é representado pela Equação 12, onde  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento,  $\sigma_0$  é a tensão de escoamento,  $K$  é o coeficiente de consistência e  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento.

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma \quad (12)$$

- **Modelo de Ostwald de Waale (Lei da Potência)**

Este modelo reológico é adequado para deformações intermediárias em uma curva reológica que parte da origem dos eixos. Portanto, o desvio de  $n$  da unidade indica o grau de afastamento do comportamento newtoniano. Fluidos com valores de  $n$  entre zero e um são denominados pseudoplásticos, enquanto fluidos com valores de  $n$  maiores que um são identificados como dilatantes, o modelo é representado pela Equação 13.

$$\sigma = K\gamma^n \quad (13)$$

Ao analisar o índice de comportamento deve-se observar que: Se  $n=1$ , indica que a emulsão é um fluido Newtoniano; Se  $n > 1$ , indica uma espessa com o cisalhamento; Se  $n < 1$ , indica um emulsão mais fluida com o cisalhamento.

- **Modelo de Herschel-Bulkley**

Este modelo também é nomeado como Bingham generalizado, pois além de apresentar o termo  $\sigma_0$ , apresenta o expoente da taxa de deformação que leva em consideração a não-linearidade entre tensão e taxa cisalhante, como apresentado na Equação 14.

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma^n \quad (14)$$

Assim, é possível descrever a estrutura de quebra da emulsão sob condição de cisalhamento através de um modelo cinético, representado pela Equação 15.

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k (\lambda - \lambda_e)^n \quad (15)$$

Onde a constante de taxa  $k$  é uma função da taxa de cisalhamento,  $\lambda$  é o parâmetro estrutural no tempo  $t$ ,  $\lambda_e$  é o parâmetro estrutural no estado de equilíbrio ( $t = \infty$ ) e  $n$  é a ordem da reação. Contudo,  $\lambda$  não pode ser obtido diretamente dos experimentos,  $\lambda$  é expresso em termos de viscosidade aparente instantânea (Equação 16).

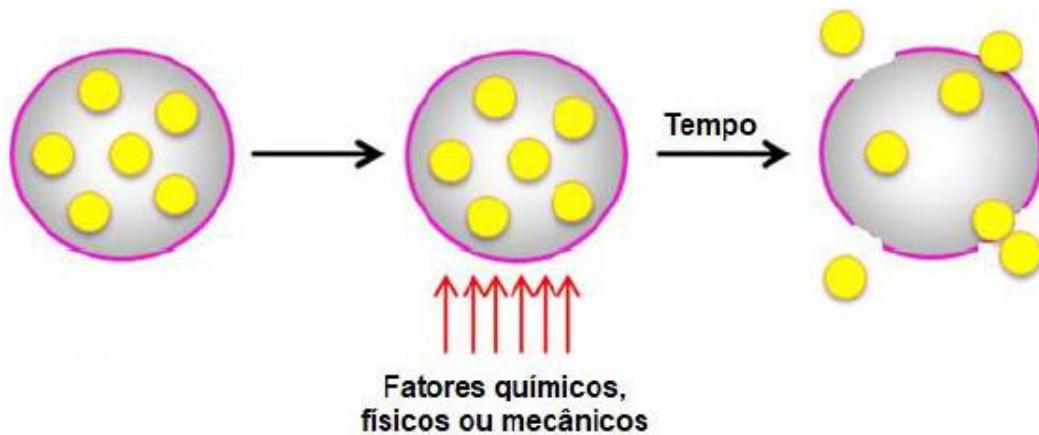
$$\lambda(\gamma, t) = \frac{(\eta - \eta_e)}{(\eta_0 - \eta_e)} \quad (16)$$

Sendo  $\gamma$  a taxa de cisalhamento,  $\eta$  a viscosidade aparente no tempo  $t$ ,  $\eta_0$  a viscosidade aparente no tempo inicial ( $t=0$ ) e  $\eta_e$  a viscosidade aparente no estado de equilíbrio ( $t = \infty$ ).

### 3.10 Sistema de liberação controlada do bioativo

O encapsulamento de compostos bioativos, como óleos essenciais, oferece proteção contra o ambiente externo, aumenta a eficiência de absorção pelo organismo e proporciona uma liberação prolongada. Em relação a agricultura, isso resulta em menos administrações necessárias e na redução de efeitos colaterais as plantas, aos solos e, indiretamente, aos seres humanos (Lima, 2019 apud Peixoto, 2013; Ramos 2018).

A liberação controlada refere-se a uma situação na qual um ou mais compostos ativos são disponibilizados em um ambiente específico, em um tempo desejado, a uma taxa determinada (Figura 10). O desenvolvimento desses sistemas depende não só da escolha do material a ser encapsulado e dos métodos para protegê-lo de condições adversas, mas também das possibilidades de previsão e controle do estímulo e da cinética de liberação do composto no meio (Gallo, 2019 apud Bakry *et al.*, 2016).



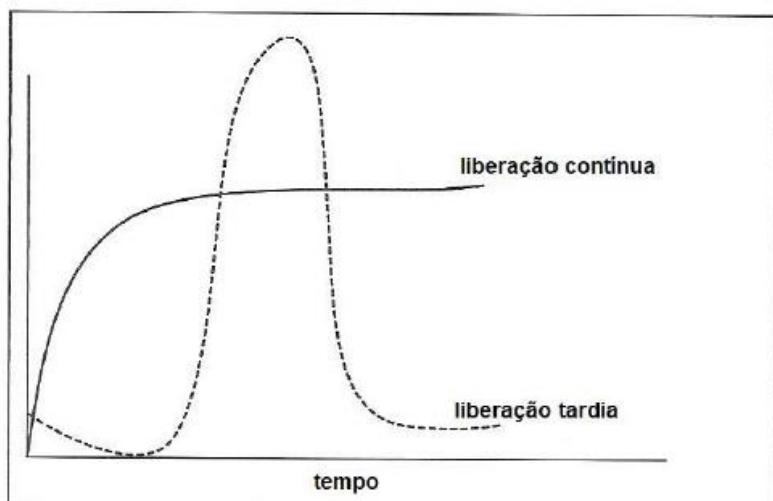
**Figura 10:** Representação esquemática de sistema de liberação controlada.  
**Fonte:** Gallo, 2019 apud Bakry *et al.*, 2016.

Os estímulos de liberação são influenciados por diversos fatores, incluindo o material encapsulante, a substância encapsulada, a geometria e morfologia da cápsula, as condições do meio (como solvente, pH, força iônica, temperatura) e o método de produção das partículas (Silva, 2021 apud Estevinho *et al.*, 2013).

Entre os mecanismos de liberação mais estudados estão os processos de difusão (na matriz através dos poros e no meio de liberação), biodegradação, osmose e dilatação (com formação de gel e inchaço/ hidratação), sendo que o grau de inchaço pode ser representado pela Equação 17. A classificação desses mecanismos baseia-se nos fenômenos físico-químicos que promovem a liberação do agente ativo. Esses mecanismos podem atuar isoladamente ou em combinação, e incluem sistemas controlados por difusão, por barreira, ativados por pressão, por solvente, controlados osmoticamente, por pH, sensíveis à temperatura, ativados por fusão e sistemas combinados (Da Silva, 2021 apud Rocha, 2016; Maia, 2019 apud Lopes;Lobo;Costa, 2005; Valencia-Sullca *et al.*, 2024).

$$GI(\%) = \left[ \frac{w_t - w_d}{w_d} \right] \cdot 100 \quad (17)$$

Os sistemas de liberação controlada são classificados em dois tipos: (i) sistemas de liberação tardia, onde a liberação do composto ativo ocorre após um "tempo de espera" específico, até que a liberação seja favorecida; e (ii) sistemas de liberação contínua, onde o mecanismo é projetado para manter uma concentração constante do ativo no local desejado, estes estão representados pela Figura 11 (Gallo, 2019).



**Figura 11:** Representação gráfica dos perfis de liberação tardia e contínua.  
**Fonte:** Gallo, 2019 apud Lakkis, 2007.

Segundo Gallo, 2019 apud (Siepmann; Peppas, 2012; Zou *et al.*, 2015), a liberação de bioativos encapsulados pode ser explicada por quatro mecanismos principais de transporte de moléculas através do material de parede:

- I. Transporte tipo I ou difusão de Fick ( $n \leq 0,5$ ): A taxa de liberação é controlada pelo processo de difusão.
- II. Transporte tipo II ( $n=1$ ): A liberação do encapsulado é regulada pelo processo de inchamento do material de parede.
- III. Transporte tipo "supra II" ( $n=1$ ): A taxa de liberação é controlada pela erosão ou dissolução do polímero devido à ação do meio.
- IV. Transporte anômalo ou não-Fickiano ( $n=0,5 - 1,0$ ): A taxa de liberação depende simultaneamente dos processos de inchamento e difusão.

O estudo do transporte difusivo começa com a equação da Lei de Fick. A 1<sup>a</sup> Lei de Fick é fundamental para todos os processos de difusão, indica que o fluxo de espécies na direção x ( $F_x$ ) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração ( $\partial c / \partial x$ ) (H. R. O. de Almeida, 2020; D. B. Pereira, 2020).

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (18)$$

O fluxo é definido como a velocidade com que uma substância se difunde por unidade de área, sendo D o coeficiente de difusão. O sinal negativo na Equação 18 indica que a difusão ocorre na direção oposta ao aumento da concentração. A 1<sup>a</sup> Lei de Fick aplica-se diretamente à difusão em estado estacionário, onde a concentração não varia com o tempo (Almeida, 2020; Pereira, 2020; Silva, 2022 apud Siepmann & Siepmann, 2012).

A equação diferencial fundamental da difusão em um meio isotrópico é derivada a partir da Equação (18). A Segunda Lei de Fick é aplicada à difusão em estado não estacionário, onde a concentração varia tanto com o tempo quanto com a posição, é representada pela Equação 19, sendo  $c$  a concentração das espécies envolvidas,  $t$  o tempo,  $D$  o coeficiente de difusão e  $x$ ,  $y$  e  $z$  as coordenadas espaciais (Lima, 2019 apud Lao *et al.*, 2011; Ramos, 2018).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (19)$$

Segundo Ajith *et al.*, 2020 e Azevedo, 2021, os mecanismos de liberação podem ser explicados por modelos matemáticos que descrevem o controle e a liberação dos compostos bioativos. A cinética de liberação, que relaciona a concentração liberada ao longo do tempo, pode ser representada por modelos matemáticos como o de ordem zero, primeira ordem, Higuchi e Korsmeyer-Peppas, representadas pelas equações na Tabela 2.

**Tabela 2:** Modelos e suas respectivas equações para ajuste de dados de liberação de compostos encapsulados.

Modelos	Equações	
<b>Ordem zero</b>	$Q_t = Q_0 + K_0 t$	(20)
<b>Primeira Ordem</b>	$\ln Q_t = \ln Q_0 + K_1 t$	(21)
<b>Higuchi</b>	$Q_t = K_H t^{1/2}$	(22)
<b>Hixson-Crowel</b>	$W_0^{1/3} - W_t^{1/3} = K_S t$	(23)
<b>Korsmeyer-Peppas</b>	$\frac{Q_t}{Q_\infty} = k t^n$	(24)

Q: percentual cumulativo de composto encapsulado liberado no tempo t; K<sub>0</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>H</sub>, K<sub>S</sub>: constantes características de cada modelo; k: constante relacionada às características estruturais e geométricas da matriz; n: expoente difusional; W<sub>0</sub>: quantidade inicial do bioativo no sistema de liberação; W<sub>t</sub>: quantidade de bioativo restante no sistema de liberação ao fim do tempo t.

**Fonte:** Adaptado Gallo, 2019; Pereira, 2020; Almeida 2020; Maia, 2019.

O modelo de ordem zero (Equação 20) se baseia na liberação lenta a partir de formulações que não se desintegram, sendo considerado a cinética de liberação ideal para compostos bioativos (Azevedo, 2021 apud Singh *et al.*, 2020). Neste modelo, a liberação ocorre de forma constante ao longo do tempo, independente da concentração do composto, resultando em ação prolongada. Tal comportamento pode ser observado quando o expoente n (Equação 24) é igual a 1, geralmente associado ao transporte do tipo II (Almeida, 2020 apud Da Costa, 2002; Dash *et al.*, 2010; Gallo, 2019 apud Costa; Lobo, 2001; Silva *et al.*, 2012a; Singhvi; Singh, 2011; Dima *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2006; Noppakundilognat *et al.*, 2015).

O modelo de primeira ordem (Equação 21) descreve a liberação de substâncias ativas de um sistema em que a taxa de liberação depende da concentração, sendo adequado para a dissolução de componentes solúveis em uma matriz porosa (Almeida, 2020 apud apud Da Costa, 2002; Dash *et al.*, 2010; Azevedo, 2021 apud apud Singh *et al.*, 2020). Este modelo está relacionado ao gradiente de concentração do composto bioativo entre a solução e o interior da partícula, resultando em uma liberação proporcional à quantidade de composto presente dentro da partícula. Assim, a quantidade liberada diminui com o tempo. É importante considerar que a forma das partículas não deve sofrer alterações (como inchamento, dissolução ou erosão)

durante o processo de liberação, o que nem sempre é garantido (Gallo, 2019 apud Costa; Lobo, 2001; Singhvi; Singh, 2011; Pereira, 2020 apud Da Costa, 2002; Dash *et al.*, 2010).

O modelo de Higuchi (Equação 22) descreve a liberação como um processo de difusão embasado pela lei de Fick, sendo dependente da raiz quadrada do tempo (Azevedo, 2021a apud De Oliveira *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2020). Este modelo ocorre quando o valor de n (Equação 24) é 0,5, indicando que a liberação está relacionada à difusão do composto e à dilatação da matriz polimérica, demonstrando uma dependência primária do tempo (Gallo, 2019 apud Silva *et al.*, 2012a). Baseado na primeira lei de Fick, o modelo de Higuchi aplica-se à difusão em estado estacionário ou pseudoestacionário e descreve a liberação em sistemas onde o fármaco está uniformemente disperso na matriz (Lima, 2019 apud Lao *et al.*, 2011; Estevinho *et al.*, 2013; Ramos, 2018).

De acordo com Almeida, 2020 apud Costa; Lobo, 2001; Da Costa, 2002, o modelo de Hixson-Crowell (Equação 23), assume que a área de uma partícula regular é proporcional à raiz cúbica de seu volume. O modelo descreve a liberação em sistemas onde ocorrem variações na área superficial e no diâmetro das partículas encapsuladas.

O modelo matemático Korsmeyer-Peppas, descrito pela Equação 24, simplifica os mecanismos de liberação de substâncias ativas a partir de sistemas poliméricos (Azevedo, 2021a apud Bizerra; Silva, 2016; Grillo *et al.*, 2011, 2012a; Romero-Cano; Vincent, 2002; Sairam *et al.*, 2006). Conhecido como a lei de potência, este modelo semiempírico é usado para descrever o perfil de liberação em sistemas poliméricos, podendo ser aplicado a diversos tipos de mecanismos de liberação, caracterizados pelo valor de n (Lima, 2019 apud Lao *et al.*, 2011; Estevinho *et al.*, 2013; Ramos, 2018). O parâmetro n (expoente difusional) na equação de Peppas indica o mecanismo de liberação do composto encapsulado: para partículas esféricas,  $n=0,43$ , corresponde à difusão de Fick (transporte do tipo I);  $0,43 < n < 0,85$ , indica uma liberação combinada de difusão e dilatação do material de parede (transporte anômalo ou não-Fickiano); e  $n=0,85$ , está associado à cinética de liberação dominada pela dilatação do material de parede (transporte do tipo II) (Gallo, 2019 apud Siepmann;Peppas,2012; Maia, 2019 apud Lopes; Lobo; Costa, 2005; Machado *et al.*, 1998; Paula *et al.*, 2012b; Singhvi; Singh, 2011) .

Como relatado por Azevedo, 2021, Cerempei, Muresan e Cimpoesu (2014) investigaram a liberação controlada do óleo essencial de gerânio encapsulado em uma matriz polimérica de quitosana. Ao variar a concentração de quitosana, observaram pequenas diferenças na liberação do óleo essencial, atribuídas à quantidade de quitosana que reduz as dimensões dos espaços intermoleculares, facilitando a liberação. O mecanismo de liberação adotado na pesquisa foi o modelo de Korsmeyer-Peppas, que simplifica a descrição dos

mecanismos de liberação de substâncias ativas em sistemas poliméricos. No entanto, há poucos trabalhos acadêmicos disponíveis sobre esse tema, evidenciando a necessidade de mais estudos para aprofundar a compreensão dos fatores que influenciam a liberação controlada de óleos essenciais em matrizes poliméricas.

Diante da Revisão Bibliográfica realizada, percebe-se a relevância do desenvolvimento de biopesticidas, com base em sistemas de emulsão estabilizados por biopolímeros, como quitosana e celulose, associados ao óleo essencial eugenol, como uma estratégia promissora para o manejo de nematoides em cultivos agrícolas. Ao abordar os impactos econômicos e ambientais dos nematoides, as limitações do uso de pesticidas químicos e as vantagens das alternativas ecologicamente corretas, a revisão reforça a importância de soluções inovadoras e ambientalmente sustentáveis. Ademais, ao integrar conceitos científicos sobre a estabilidade de emulsões Pickering, propriedades dos materiais empregados e mecanismos de liberação controlada, o trabalho contribui para o avanço do conhecimento na área e para a implementação de práticas agrícolas mais eficientes e alinhadas à sustentabilidade.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção das emulsões, bem como os métodos de caracterização utilizados. O desenvolvimento das emulsões e as metodologias de análise gravimétrica, UV-vis, centrifugação e análise de pH foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais (LADEMAT), as análises de potencial zeta e análise reológica foram desenvolvidas no Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF), a análise de FTIR foi executada no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Química da UFRRJ, ambos na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) *campus* Seropédica. Em relação a análise de MEV, esta foi operada no Centro de Microscopia Multusuário da COPPE/UFRJ.

O Quadro 1 apresenta as etapas do desenvolvimento da pesquisa, assim como as análises de caracterização empregadas em cada uma delas.

**Quadro 1:** Descrição da metodologia e técnicas empregadas no projeto.

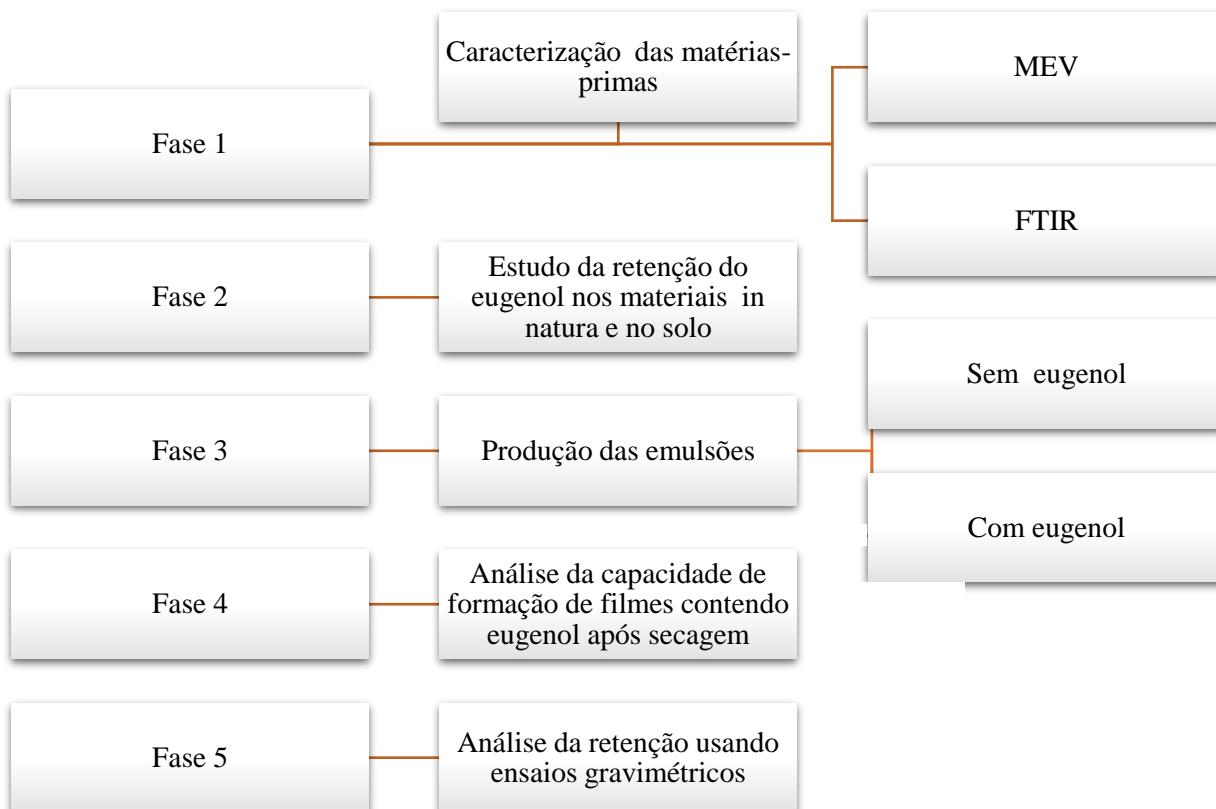
Etapa	Parâmetro avaliado	Técnicas Utilizadas
1	Caracterização química dos materiais quitosana, celulose e solo para avaliar interações antes da produção das emulsões.	FTIR e MEV.
2	Estudo preliminar de retenção de eugenol em partículas de quitosana, celulose e solo.	Análise gravimétrica.
3	Preparação de emulsões a partir de soluções 2% p/v de quitosana e celulose em diferentes proporções mássicas.	-
4	Preparação de emulsões utilizando eugenol e soluções 2% p/v de quitosana e celulose em diferentes proporções mássicas.	-
5	Produção de filmes derivados das soluções em diferentes proporções de quitosana e celulose contendo eugenol	FTIR e MEV.
6	Avaliação da estabilidade das emulsões.	UV-Vis.
7	Caracterização das emulsões quanto ao comportamento reológico.	Análise reológica (Viscosidade).

**Quadro 1:** Descrição da metodologia e técnicas empregadas no projeto. (continuação)

8	Centrifugação das emulsões para caracterização das propriedades do sobrenadante e das partículas.	Centrifugação e análise visual.
9	Medição do pH das emulsões com e sem eugenol	Análise de pH.
10	Adição das emulsões ao solo e análise do conjunto formado.	Análise gravimétrica.
11	Análise do potencial Zeta das emulsões.	Potencial Zeta.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

A Figura 12 mostra o panorama geral do desenvolvimento da pesquisa para a produção das emulsões de quitosana/celulose com e sem eugenol.



**Figura 12:** Panorama geral do desenvolvimento da pesquisa para a produção das emulsões de quitosana/celulose com e sem eugenol.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

#### 4.1 Materiais

Para a produção das emulsões, foram utilizados os seguintes materiais representados na Figura 13: (a) Quitosana em pó (*Sigma Aldrich*); (b) Celulose em fibras (doado pelo Laboratório de Modificação e Caracterização de Superfícies – LabAFM da COPPE/ POLI - UFRJ); (c) Eugenol na forma de óleo com coloração amarelada (ACS Científica).



**Figura 13:** Matérias – primas utilizadas. (a) Quitosana; (b) Celulose; (c) Eugenol.  
**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Para analisar a retenção de emulsões no solo foi utilizado um latossolo vermelho coletado no município de Piraí, localizado no terço médio da paisagem. O solo foi obtido por doação e previamente caracterizado pelos doadores, que determinaram o valor de pH em 6,06. Além disso, análises indicaram a ausência de nematoides, o que confere maior controle sobre possíveis interações biológicas indesejadas nos experimentos (Laurindo *et al.*, 2020). Os latossolos são resultado de longos processos pedogenéticos e altamente intemperizados, com intensa lixiviação de bases trocáveis e predominância de minerais de baixa atividade, como caulinita e óxidos de ferro e alumínio (Oliveira *et al.*, 2019).

A textura do solo foi classificada como média a levemente argilosa, indicando uma alta proporção de partículas finas (silte e argila), fator que tem influência direta na capacidade de retenção de água e na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. A alta proporção de óxidos de ferro, característica dos latossolos vermelhos, não apenas determina sua cor característica, mas também influencia propriedades físicas e químicas importantes, como a capacidade de troca catiônica e a estabilidade estrutural (Freitas *et al.*, 2021).

O pH levemente ácido (6,06) indica um ambiente com baixa saturação de bases, uma condição típica de solos altamente intemperizados, que pode afetar a disponibilidade de nutrientes essenciais para o crescimento das plantas e a reatividade química do solo aos compostos aplicados. Essas peculiaridades tornam o Latossolo Vermelho um substrato relevante para o estudo da adsorção, biodegradação e interação de biopolímeros e compostos orgânicos, especialmente no contexto da formulação de insumos para o manejo agrícola e o controle biológico (Seenivasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022).



**Figura 14:** Latossolo vermelho - Solo utilizado na retenção das emulsões.  
**Fonte:** Próprio autor, 2025.

## 4.2 Produção de emulsão a base de quitosana, celulose e eugenol

### 4.2.1 Preparo de soluções estoque de quitosana e celulose

Para a preparação das emulsões e a realização das análises subsequentes, foi necessário o preparo de soluções estoque de quitosana e celulose a 2% (p/v).

A solução de quitosana foi obtida pela adição de 10 g de quitosana em um bêquer de 800 mL. Para a solubilização do polímero, foram adicionados 500 mL de uma solução de ácido acético a 1% (p/v), previamente preparada. O sistema foi submetido a agitação magnética por 2 horas, garantindo a completa dissolução da quitosana.

A utilização do ácido acético é essencial devido à baixa solubilidade da quitosana em meio aquoso. Em pH neutro ou alcalino, a quitosana permanece insolúvel devido à sua estrutura semicristalina. No entanto, em meio ácido, ocorre a protonação dos grupos amino (-NH<sub>2</sub>) presentes na estrutura do biopolímero, o que resulta em sua solubilização por repulsão

eletrostática. Dessa forma, a dissolução da quitosana é promovida, facilitando sua dispersão homogênea na solução.

A solução estoque de celulose foi preparada utilizando água destilada como solvente. Para isso, 10 g de celulose foram adicionados a um bêquer de 800 mL e dispersos em 500 mL de água destilada. O procedimento foi conduzido à temperatura ambiente, dentro da capela, sob agitação constante em agitadores mecânicos por 2 horas, garantindo a homogeneização completa da dispersão.

#### **4.2.2 Preparo de emulsões do tipo quitosana/celulose e quitosana/celulose/eugenol**

O preparo da emulsão foi realizado a partir da mistura das soluções estoque de quitosana e celulose, formuladas em diferentes proporções volumétricas (Tabela 3 e 4). Inicialmente, as soluções foram combinadas sob agitação mecânica, favorecendo a interação entre os biopolímeros. Em seguida, todas as soluções foram homogeneizadas utilizando um homogeneizador Turrax NT 138 (Nova Técnica) a uma velocidade de 30 rpm por 30 segundos, rpm, para promover a formação de uma emulsão estável, com redução do tamanho das gotículas e distribuição homogênea. O processo foi conduzido à temperatura ambiente para evitar possíveis degradações térmicas dos componentes.

O preparo das emulsões foi realizado em tubos Falcon graduados com capacidade de 53 mL, proporcionando um ambiente controlado para a homogeneização das misturas. Para o sistema contendo apenas quitosana e celulose, o volume final da emulsão foi ajustado para 26,5 mL, utilizando soluções de quitosana e celulose, ambas 2% p/v, assegurando a proporção adequada entre os biopolímeros. Já no sistema contendo eugenol, com auxílio de uma pipeta Pasteur, foram adicionados 0,5 mL de eugenol a solução de quitosana e celulose, obtendo um volume final de 27 mL. O processo de emulsificação foi conduzido utilizando o agitador Ultra-Turrax, garantindo a dispersão uniforme dos componentes e a estabilidade da emulsão para as análises subsequentes.

As emulsões foram nomeadas de acordo com a proporção dos materiais na amostra. Optou-se por definir as emulsões como E-Qui-Cel\_i, onde i é o percentual de celulose na amostra (10, 30, 50, 70 e 90) as emulsões contendo eugenol foram nomeadas como E-Qui-Cel\_i\_E, onde a letra “E” indica a presença de eugenol e a i o percentual de celulose na amostra.

**Tabela 3:** Composição Mássica e Proporção de Soluções de Quitosana e Celulose em Emulsões Biopoliméricas.

## Emulsão a base de quitosana e celulose

Emulsão	Percentual mássico		Volume de soluções a 2% p/v utilizados (mL)	
	quitosana	celulose	quitosana	celulose
E-Qui-Cel_10	90	10	23,85	2,65
E-Qui-Cel_30	70	30	18,55	7,95
E-Qui-Cel_50	50	50	13,25	13,25
E-Qui-Cel_70	30	70	7,95	18,55
E-Qui-Cel_90	10	90	2,65	23,85

**Fonte:** Próprio autor, 2025.**Tabela 4:** Composição Mássica e Proporção de Soluções de Quitosana, Celulose e Eugenol em Emulsões Biopoliméricas Contendo Eugenol.

## Emulsão a base de quitosana, celulose e eugenol

Emulsão	Percentual mássico		Volume de soluções a 2% p/v utilizados		Eugenol
	quitosana	celulose	quitosana	celulose	
E-Qui-Cel_10_E	90	10	23,85	2,65	0,5
E-Qui-Cel_30_E	70	30	18,55	7,95	0,5
E-Qui-Cel_50_E	50	50	13,25	13,25	0,5
E-Qui-Cel_70_E	30	70	7,95	18,55	0,5
E-Qui-Cel_90_E	10	90	2,65	23,85	0,5

**Fonte:** Próprio autor, 2025.**4.3 Caracterização das emulsões formadas**

As emulsões formadas a base de quitosana e celulose (Tabela 5) e a base de quitosana, celulose e eugenol (Tabela 6), foram caracterizadas por diversas técnicas como centrifugação, UV-vis, potencial zeta, pH, reometria, MEV, FTIR e análise gravimétrica.

**Tabela 5:** Tipos de amostras formadas e suas caracterizações.

Tipo de amostra	Caracterização
Emulsão sem adição de eugenol	FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) Potencial Zeta pH UV-Vis (Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível)
Emulsão com eugenol	MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) Potencial Zeta Reometria (Análise Reológica) Centrifugação pH UV-Vis (Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível)

---

Retenção das emulsões no solo	Análise Gravimétrica MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
<b>Fonte:</b> Próprio autor, 2025.	

---

#### **4.3.1 Teste de centrifugação**

Nas emulsões contendo eugenol, foi realizado o desmembramento da emulsão por centrifugação a fim de avaliar o efeito da metodologia na fase dispersa e nas partículas obtidas ao longo do processo de produção. O desmembramento foi realizado por centrifugação.

A centrifugação foi realizada utilizando uma centrífuga Centrilab, modelo CE3001, localizada no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais (LADEMAT) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Este equipamento é amplamente reconhecido por sua eficiência na separação de fases e na avaliação da estabilidade de sistemas dispersos como emulsões, suspensões e soluções coloidais.

Em tubos Falcon de 53mL, foram preparados 27 mL de emulsões de quitosana e celulose contendo eugenol, nas proporções destacadas na Tabela 4. Após o carregamento dos tubos no rotor, foram ajustados os parâmetros de operação do equipamento, incluindo velocidade de rotação (3000 rpm), tempo de centrifugação (30 minutos) e temperatura (25°C), de acordo com as especificações determinadas pela ANVISA para sistemas poliméricos (Azevedo, 2021 apud Anvisa, 2004).

Ao final do ciclo de centrifugação, as amostras foram analisadas visualmente. Segundo L. C. da Silva, 2021; SILVA *et al.*, 2016, este método permite avaliar a estabilidade física das amostras ao longo do tempo, mostrando possíveis tendências de separação de fases, formação de sedimentos ou flocos, ou mesmo a manutenção de uma dispersão homogênea.

#### **4.3.2 Avaliação da estabilidade e retenção de eugenol em sistemas emulsionados por UV-Vis**

O processo de avaliação da estabilidade e da retenção do eugenol em sistemas emulsionados foi realizado, utilizando um método de quantificação baseado na análise de absorbância em espectrofotometria UV-Vis. As análises foram realizadas utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Kasuaki, modelo IL-593-S, disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais da UFRRJ.

Neste estudo, o comprimento de onda ideal para a análise foi determinado com base no espectro de absorção característico do eugenol, previamente identificado. O pico de absorção

do eugenol ocorre em torno de 265,5 nm, podendo apresentar pequenas variações dependendo das condições experimentais, como o método de homogeneização e o solvente utilizado. Para este experimento, utilizou-se a água como meio de diluição devido à sua ampla disponibilidade, baixo custo, baixa interferência no espectro de absorção do eugenol e compatibilidade com os componentes da emulsão. Após a calibração, as amostras foram analisadas, e os valores de absorbância obtidos foram devidamente registrados para posterior interpretação.

No presente trabalho, foi realizado o estudo com as emulsões produzidas em diferentes proporções sem e com eugenol, e variando o tempo de produção das emulsões, sendo utilizadas emulsões de mês zero e após 4 meses de produção. O estudo de espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis) em emulsões contendo ou não eugenol em diferentes proporções é essencial, pois permite avaliar aspectos fundamentais como a estabilidade das emulsões ao longo do tempo, observar mudanças na absorção de luz indicando fenômenos como coalescência ou separação de fases e identificar a incorporação e a concentração de eugenol. Além disso, a técnica possibilita o estudo das interações químicas e físicas entre o eugenol e os biopolímeros (quitosana e celulose) e a correlação de diferentes proporções desses biopolímeros com alterações estruturais e ópticas nas emulsões, incluindo propriedades como transparência e absorbância.

O equipamento foi calibrado utilizando água destilada como branco, o que eliminou possíveis ruídos causados pelo solvente. Primeiramente, alíquotas de 0,5 mL das soluções, com e sem eugenol, foram preparadas e diluídas em 250 mL de água destilada. A diluição foi realizada para adequar as amostras à faixa de detecção do espectrofotômetro, garantindo leituras precisas na faixa linear da curva analítica. As amostras diluídas foram transferidas para cubetas de quartzo devido à sua transparência na região do UV-Vis, permitindo a passagem da luz sem interferência no comprimento de onda selecionado.

#### 4.3.3 Potencial Zeta

O potencial Zeta é um parâmetro que pode ser associado à estabilidade de dispersões, incluindo sistemas com partículas suspensas e emulsões. Ele também indica se o potencial das espécies dispersas é inherentemente positivo ou negativo. Em termos absolutos, quanto maior o valor do potencial zeta, mais estável tende a ser o sistema, o que se deve ao aumento da repulsão eletrostática entre as partículas ou gotículas (Barranco, 2018).

O potencial Zeta foi medido à temperatura ambiente usando o Malvern Instruments ZetaSizer, modelo ZS XPLORER, disponível no Laboratório de Fluxo de Fluidos (LEF) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Este equipamento é amplamente

reconhecido por sua precisão na análise de parâmetros eletrocinéticos e é particularmente adequado para a caracterização de dispersões e emulsões coloidais.

O procedimento experimental consistiu na preparação de amostras de emulsões compostas por diferentes proporções de quitosana e celulose com e sem a presença do bioativo eugenol, conforme as Tabelas 3 e 4. Essas emulsões foram cuidadosamente transferidas para cubetas específicas destinadas à análise do potencial zeta, projetadas para otimizar a interação entre o feixe de laser e as partículas dispersas, o que garante maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Durante a análise, utilizou-se a técnica de eletroforese laser Doppler, que mede o movimento de partículas sob a influência de um campo elétrico aplicado, permitindo que o potencial Zeta seja determinado com precisão. Esse processo é essencial para avaliar a estabilidade de emulsões, pois fornece informações cruciais sobre as interações eletrostáticas que ocorrem entre as partículas dispersas (Lopes, 2023 apud Mayoral, 2014).

#### 4.3.4 pH

O efeito do pH pode ser entendido por meio de sua influência no processo de ionização, que, por sua vez, altera a repulsão eletrostática entre cargas semelhantes e influencia fenômenos como o comportamento de associação, incluindo o raio hidrodinâmico e a automontagem. A estabilidade coloidal dos aglomerados está diretamente relacionada ao pH e à carga eletrostática nas superfícies das partículas. Portanto, é importante avaliar como o pH afeta a estabilidade coloidal (Barranco, 2018; Lopes, 2023 apud Mishra, 2019).

O pH das emulsões foi analisado utilizando tiras indicadoras de pH de alta sensibilidade no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais (LADEMAT) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). O objetivo principal foi determinar e comparar o pH de formulações contendo diferentes proporções de quitosana, celulose e eugenol, bem como emulsões formuladas na ausência de eugenol, a fim de avaliar o impacto do eugenol no comportamento ácido-base das amostras.

O processo iniciou-se com a preparação das emulsões, garantindo sua homogeneidade por agitação mecânica controlada para evitar variações de pH devido a heterogeneidades na dispersão. Em seguida, pequenas alíquotas de cada amostra foram transferidas para recipientes limpos e secos, garantindo as condições adequadas para uma leitura precisa.

As tiras indicadoras de pH foram mergulhadas nas amostras, garantindo contato uniforme com o meio. Após 30 segundos, as tiras foram cuidadosamente removidas e comparadas à escala de cores fornecida, permitindo que o valor de pH de cada emulsão fosse

determinado. Este método foi escolhido por sua praticidade e capacidade de fornecer uma estimativa rápida e confiável do pH das formulações, particularmente em contextos de triagem preliminar. Além disso, a utilização das fitas de pH visa facilitar o processo, considerando que o biopolímero será aplicado por agricultores em campo, onde métodos simples e de fácil execução são essenciais para a viabilidade prática do uso.

#### 4.3.5 Análise reológica

A reologia, a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais sob o efeito de forças de cisalhamento, é essencial para compreender e prever o comportamento de sistemas complexos, como emulsões, sob diferentes condições de processamento e armazenamento (Duarte, 2020 apud Tadros T.F., 2005). O objetivo da medição da reologia é avaliar as propriedades fundamentais, como a viscosidade e o comportamento viscoelástico, que são cruciais para otimizar a formulação e o desempenho do sistema polimérico com o bioativo eugenol. Essas propriedades têm um impacto direto na estabilidade da emulsão, pois a viscosidade da fase contínua, por exemplo, desempenha um papel decisivo na redução da separação gravitacional. Um aumento na viscosidade da fase contínua pode limitar o movimento das gotículas, o que ajuda a inibir a sedimentação e a garantir maior estabilidade do sistema (Duarte, 2020; Lovell & Schork, 2020; Niu *et al.*, 2023; Ravera *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2019). Portanto, a análise reológica está se tornando uma ferramenta indispensável para o desenvolvimento e o controle de qualidade de emulsões.

A análise reológica das amostras, focada na determinação da viscosidade, foi realizada utilizando o reômetro Anton Paar, disponível no Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Este equipamento de alta precisão é amplamente utilizado em estudos reológicos devido à sua capacidade de caracterizar as propriedades viscoelásticas e de escoamento de uma ampla gama de materiais, incluindo emulsões, suspensões e fluidos não newtonianos.

O processo experimental começou observando as emulsões produzidas com eugenol (Tabela 4), garantindo que elas estivessem homogêneas e livres de bolhas de ar para evitar qualquer interferência nos resultados. As amostras foram então transferidas para a célula de medição do reômetro usando placas paralelas. A escolha da geometria é crucial para garantir medições precisas e minimizar efeitos indesejados, como deslizamento ou separação de fases durante o teste (Hilliou, 2020).

Durante a análise reológica, o reômetro foi usado para aplicar uma série de taxas de cisalhamento controladas com precisão, coletando dados detalhados sobre a resposta do

material à tensão mecânica. Esse processo permitiu a construção de curvas de viscosidade-taxa de cisalhamento, fundamentais para a compreensão do comportamento reológico de materiais complexos. Essas curvas são especialmente relevantes para sistemas não newtonianos, como emulsões, suspensões e soluções contendo polímeros ou compostos ativos, pois permitem a identificação de fenômenos como afinamento e espessamento por cisalhamento. O afinamento por cisalhamento é caracterizado por uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, um comportamento típico de soluções de polímeros e dispersões coloidais, que está associado à orientação de cadeias moleculares ou à quebra de agregados estruturais. Por outro lado, o espessamento induzido por cisalhamento ocorre em alguns sistemas nos quais interações específicas entre partículas ou micelas produzem um aumento na viscosidade em altas taxas de cisalhamento. Além disso, as curvas podem mostrar transições no comportamento viscoelástico que refletem mudanças estruturais que afetam as propriedades elásticas e viscosas do material (Hilliou, 2020).

Alguns modelos reológicos, como os modelos de Ostwald de Waele (Lei da Potência) e Herschel-Bulkley, são usados para descrever matematicamente o comportamento observado. O modelo de Ostwald de Waele, descreve materiais cujo comportamento viscoso segue uma relação exponencial entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Geralmente, ele é aplicado a sistemas pseudoplásticos, como soluções de polímeros e fluidos dilatantes. O modelo de Herschel-Bulkley é capaz de descrever materiais que têm um limite elástico, mas cuja viscosidade também muda exponencialmente com a taxa de cisalhamento. Esse modelo é frequentemente usado para caracterizar sistemas complexos, como géis, suspensões concentradas e emulsões estabilizadas por partículas.

O equipamento usado para a análise também foi equipado com um sistema de controle térmico rigoroso que garantiu condições experimentais estáveis e comparáveis durante todo o experimento. Esse controle é importante para materiais sensíveis à temperatura, como sistemas contendo polímeros ou biopolímeros, em que as alterações térmicas podem causar mudanças significativas na estrutura molecular que afetam diretamente as propriedades reológicas. Por exemplo, a temperatura pode influenciar processos como a reorganização de cadeias de polímeros, o colapso ou a expansão de estruturas macromoleculares e até mesmo transições de fase, como a formação de gel ou a cristalização. O controle da temperatura não só garante a reprodutibilidade dos dados obtidos, mas também possibilita a investigação do comportamento reológico sob determinadas condições operacionais, como as encontradas em processos industriais.

#### **4.3.6 Análise da formação de filmes poliméricos a partir das emulsões via evaporação da fase contínua**

Alíquotas das emulsões preparadas de acordo com o item 4.2.2 contendo eugenol foram extraídas e vertidas em placas de Petri, as quais foram enviadas para uma estufa digital de esterilização e secagem modelo SSD-11L (SolidSteel). Nessas condições, as amostras foram mantidas a uma temperatura constante de 25 °C até a evaporação completa do solvente e formação dos filmes. Esses filmes foram então submetidos a caracterizações específicas para avaliar suas propriedades físico-químicas e estruturais, incluindo morfologia superficial e espectroscopia, afim de fornecer dados que ajudem na compreensão da interação entre o eugenol, quitosana e a celulose.

#### **4.3.7 Análise química por Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos insumos (quitosana, celulose e eugenol) e das emulsões desenvolvidas**

A espectroscopia de absorção no infravermelho (espectroscopia IR) utiliza a região infravermelha do espectro eletromagnético como base de análise. Este método é essencialmente baseado no estudo da absorção de radiação em diferentes frequências e é amplamente utilizado para identificar grupos funcionais presentes em amostras orgânicas e inorgânicas. Esta identificação é possível graças aos valores de absorção específicos característicos de cada elemento (Almeida, 2020 apud Canevarolo Jr., 2017).

O princípio da espectroscopia de infravermelho é a associação entre as vibrações das ligações químicas de uma substância e suas frequências específicas, que correspondem a diferentes níveis de energia da molécula, chamados níveis vibracionais. Essas frequências vibracionais são influenciadas por diferentes fatores, como o formato da superfície de energia potencial da molécula, sua geometria molecular, as massas atômicas e, às vezes, o acoplamento vibrônico (Pereira, 2020 apud Silverstein *et al.*, 1991).

Para estudar as possíveis interações moleculares entre quitosana, celulose e eugenol, filmes derivados das emulsões foram obtidos e a partir destes foram realizadas as análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas também em amostras de solo com as emulsões adsorvidas em sua superfície e em amostras isoladas de quitosana, celulose e solo. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Vertex 70, acoplado a um acessório ATR de platina fabricado pela Bruker, no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Química da UFRRJ.

As condições de operação do equipamento foram cuidadosamente definidas para garantir alta precisão e reproduzibilidade dos resultados. A resolução espectral foi fixada em 4

cm<sup>-1</sup>, e cada espectro foi obtido a partir da média de 64 varreduras consecutivas, garantindo uma relação sinal-ruído máxima. A faixa espectral analisada abrangeu comprimentos de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, o que permitiu a identificação de bandas de vibração molecular características associadas a interações químicas entre os componentes estudados.

#### **4.3.8 Análise morfológica utilizando Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos insumos (quitosana, celulose e solo), dos filmes das emulsões contendo eugenol e das emulsões contendo eugenol sobre o solo**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica analítica avançada que usa um feixe de elétrons para gerar imagens detalhadas da superfície e, em alguns casos, da subsuperfície de uma amostra, dependendo do tipo de detector usado. Essa abordagem é particularmente apreciada por sua capacidade de produzir imagens com uma característica tridimensional marcante, permitindo análise precisa da estrutura da superfície, avaliação de características topográficas e identificação da composição dos materiais que constituem as amostras (Pereira, 2020 apud Canevarolo, 2004).

Segundo Pereira, 2020 apud Canevarolo, 2003, o funcionamento do MEV é baseado na interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, o que resulta na emissão de diferentes tipos de radiação, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos. Essas radiações são captadas por detectores específicos, que transformam os sinais em informações interpretáveis, fornecendo dados sobre as diferentes propriedades da amostra. A versatilidade dessa técnica reside justamente na possibilidade de explorar múltiplas radiações originadas das interações entre elétrons e a amostra, permitindo obter informações detalhadas sobre a composição química, morfologia da superfície, topografia, bem como propriedades adicionais como potencial eletrostático, distribuição de cargas, presença de campos magnéticos locais e outras características intrínsecas.

Para a realização do estudo morfológico, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento convencional equipado com filamento de tungstênio (modelo VEGA 3 TESCAN, Brasil), disponível no Centro de Microscopia Multusuário da COPPE/UFRJ. Esse tipo de microscópio é amplamente utilizado devido à sua capacidade de fornecer imagens de alta resolução, ideais para estudar detalhadamente as características superficiais de diferentes tipos de materiais.

Antes da análise, as amostras foram preparadas por um processo de metalização, durante o qual uma fina camada de ouro foi depositada em sua superfície. Esta camada é essencial para aumentar a condutividade elétrica das amostras, reduzindo assim os efeitos da carga elétrica

que poderia distorcer as imagens geradas pelo feixe de elétrons. A aplicação desta camada é particularmente importante em amostras não condutoras ou com baixa condutividade elétrica (Pereira *et al.*, 2022).

A observação foi realizada sob uma voltagem de aceleração de 15 kV, uma configuração que equilibra a penetração do feixe de elétrons e a resolução, resultando em imagens nítidas e detalhadas. Os campos de interesse das amostras foram cuidadosamente selecionados e documentados por fotomicrografias, que servem como um registro visual das características morfológicas analisadas.

#### 4.3.9 Análise gravimétrica

A análise gravimétrica tem como objetivo determinar a quantidade de eugenol retida nos biopolímeros (quitosana e celulose) e no solo, fornecendo informações sobre a eficiência de retenção, liberação controlada e volatização do composto eugenol. A equação utilizada para calcular o percentual de retenção do eugenol é dado pela Equação 25, onde  $m_{inicial}$  é a massa da amostra antes da adsorção de eugenol e  $m_{final}$  é a massa da amostra após a adsorção de eugenol.

$$\% R = \left( \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \right) * 100 \quad (25)$$

##### 4.3.9.1 Estudo da retenção do Eugenol puro nos biopolímeros quitosana e eugenol em fase sólida

O experimento de retenção de eugenol em quitosana, celulose e solo foi realizado em triplicata, tendo como base as normas ISO 5725-2 e NBR ISSO 5725-2 (norma brasileira), onde reconhecem a importância da variação nas massas durante as medições em triplicata como um aspecto crucial para a avaliação da precisão de métodos de medição. Essa variação permite que diferentes níveis de massa sejam testados, refletindo situações práticas que podem ocorrer em aplicações laboratoriais e industriais. Ao ajustar os pesos utilizados nas medições, é possível explorar como essas alterações influenciam os resultados, possibilitando uma análise mais abrangente da reprodutibilidade e precisão dos métodos testados. Inicialmente, as massas de quitosana, celulose e de solo foram pesadas em placas de Petri usando uma balança analítica. Em seguida, 0,5 mL de eugenol foi adicionado a cada amostra usando uma pipeta Pasteur e pesado novamente. A relação entre volume de eugenol e a massa da amostra (mL/g) foi determinada e está representada na Tabela 6, juntamente com as massas iniciais dos materiais puros e com eugenol.

**Tabela 6:** Massas dos materiais puros e com adição de eugenol.

Material	Massa inicial (g)	Volume de eugenol (mL)	Massa com eugenol (g) (m <sub>0</sub> )	Relação eugenol/Massa inicial dos materiais(mL/g)
Quitosana	0,6063	0,5	0,9912	0,8250
	3,0321	0,5	3,5745	0,1649
	2,2453	0,5	2,8930	0,2227
Celulose	0,6007	0,5	1,1100	0,8324
	3,0338	0,5	3,6078	0,1647
	2,0989	0,5	2,7438	0,2382
Solo	0,6511	0,5	1,1625	0,7677
	3,1241	0,5	3,6074	0,1600
	2,1789	0,5	2,7898	0,2294

Fonte: Próprio autor, 2025.

As amostras foram então colocadas em estufa digital de esterilização e secagem (SSD-11L, SolidSteel) com temperatura controlada de 25°C, onde permaneceram por 2 horas, com registro da massa a cada 10 minutos para monitorar a perda de eugenol e a estabilização da adsorção pelos materiais.

#### 4.3.9.2 Estudo da retenção das emulsões contendo eugenol em solo

O experimento sobre a retenção de soluções contendo eugenol no solo foi realizado em triplicata, seguindo o padrão estipulado pela norma, com o objetivo de avaliar a interação entre solo e soluções compostas por diferentes proporções de quitosana, celulose e eugenol. Primeiro, as massas de solo puro foram medidas usando uma balança analítica de alta precisão e cuidadosamente distribuídas em bêqueres individuais. Em seguida, 0,5 mL das emulsões contendo diferentes proporções de quitosana, celulose e eugenol (E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E, E-Qui-Cel\_90\_E, respectivamente) foram adicionadas a cada amostra de solo. Esta etapa foi realizada usando uma pipeta Pasteur de 3 mL para garantir a precisão da adição de volume. Após a adição das emulsões, as massas das amostras foram registradas novamente. A relação entre volume da emulsão e a massa da amostra (mL/g) foi determinada e está representada na Tabela 7, com as massas iniciais dos materiais puros e com as emulsões.

**Tabela 7:** Massas de solo puro e solo após adição de eugenol ( $m_0$ ).

Material	Volume emulsões (mL)	Massa inicial Solo puro (g)	Massa solo com emulsão (g) ( $m_0$ )	Relação Volume das emulsões/Massa inicial Solo puro (mL/g)
E-Qui-Cel_10_E	0,5	10,7401	11,7989	0,0466
	0,5	11,1353	12,8218	0,0449
	0,5	11,1534	12,0711	0,0448
E-Qui-Cel_30_E	0,5	10,7177	11,767	0,0467
	0,5	11,4326	12,9772	0,0437
	0,5	11,2367	12,2949	0,0445
E-Qui-Cel_50_E	0,5	10,4624	11,5954	0,0478
	0,5	11,5634	12,7569	0,0432
	0,5	11,4867	12,8735	0,0435
E-Qui-Cel_70_E	0,5	10,6651	11,8086	0,0469
	0,5	11,3456	12,5048	0,0441
	0,5	11,2375	12,3762	0,0445
E-Qui-Cel_90_E	0,5	10,4663	11,4446	0,0478
	0,5	11,3678	12,7790	0,0440
	0,5	11,2478	12,5909	0,0445

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Após a pesagem das amostras do solo com as emulsões contendo eugenol, as mesmas foram levadas para estufa digital de esterilização e secagem (modelo SSD-11L, SolidSteel), mantidas a uma temperatura constante de 25 °C. Durante duas horas, as massas das amostras foram registradas a cada 10 minutos, o que permitiu acompanhar a retenção das emulsões no solo. Esses dados permitiram entender a dinâmica de interação entre o solo e as soluções de quitosana, celulose e eugenol, bem como o comportamento de adsorção desses compostos no substrato testado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidas emulsões com diferentes proporções de quitosana e celulose em suas formulações, abrangendo as proporções 90:10, 70:30, 50:50, 30:70 e 10:90, tanto na presença quanto na ausência de eugenol. O objetivo foi avaliar a viabilidade e a estabilidade das emulsões produzidas, levando em conta as interações entre os componentes e os parâmetros físico-químicos do sistema.

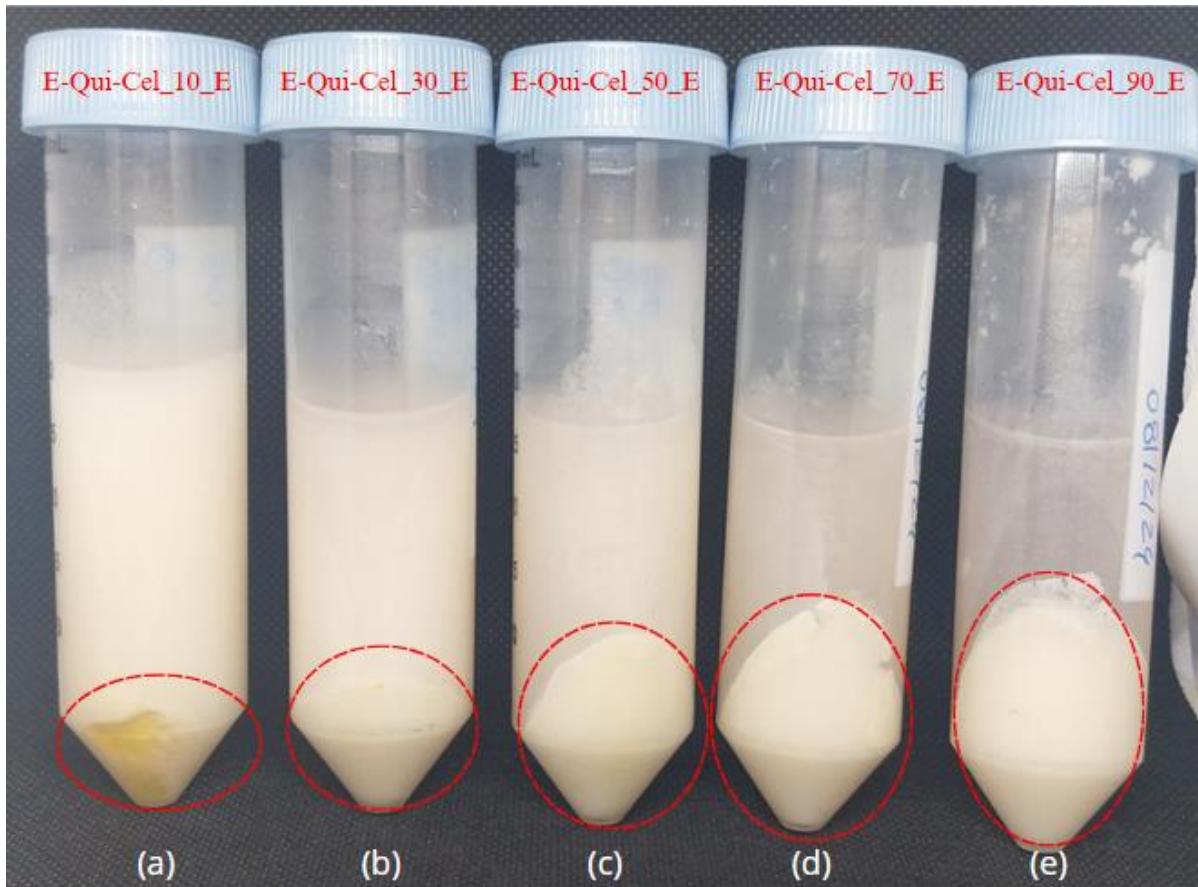
Para uma caracterização detalhada, foram realizadas análises por teste de centrifugação para verificar a estabilidade em condições de aumento da força gravitacional, o que permitiu a identificação de fenômenos como separação de fases ou sedimentação. A espectrofotometria UV-Vis foi então usada para observar a retenção e, quando apropriado, a liberação do eugenol. As medições do potencial zeta foram realizadas para verificar a estabilidade das partículas, enquanto as análises de pH foram realizadas para controlar as condições ácido-base das formulações. A reologia da emulsão foi analisada para entender seu comportamento mecânico quando forças de cisalhamento são aplicadas a ela.

A espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para identificar grupos funcionais e possíveis interações químicas entre os componentes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para avaliar a morfologia de compostos puros, filmes derivados de emulsões e solo com emulsões adsorvidas em sua superfície. Por fim, foram realizadas análises gravimétricas para determinar a retenção do eugenol na quitosana, na celulose e no solo, bem como a retenção das emulsões contendo eugenol em contato com o solo.

Esse conjunto de técnicas permitiu uma avaliação detalhada das propriedades estruturais, químicas e físico-químicas das emulsões, contribuindo assim para a compreensão de sua viabilidade e estabilidade.

### 5.1 Centrifugação

O processo de centrifugação foi realizado com emulsões E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E, E-Qui-Cel\_90\_E, derivadas da mistura das soluções de quitosana, celulose e eugenol. A análise visual das emulsões nos tubos Falcon (Figura 14) após o processo de centrifugação revelou diferenças significativas na deposição do fundo, indicando um impacto direto das proporções de quitosana e celulose na estabilidade e organização estrutural das emulsões.



**Figura 15:** Análise visual obtida após o processo de centrifugação das emulsões contendo eugenol.  
 (a) E-Qui-Cel\_10\_E; (b) E-Qui-Cel\_30\_E; (c) E-Qui-Cel\_50\_E; (d) E-Qui-Cel\_70\_E; (e) E-Qui-Cel\_90\_E  
**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Na emulsão E-Qui-Cel\_10\_E (Figura 14 (a)), foi observada deposição mínima no fundo do tubo, sugerindo maior estabilidade do sistema. Essa estabilidade pode ser atribuída à predominância da quitosana, que possui propriedades gelificantes e interação efetiva com o eugenol, que estabiliza a emulsão e reduz a separação de fases (Lima, 2019 apud Garcia *et al.*, 2018; Muxika *et al.*, 2017; Salazar, 2015). Entretanto, mesmo nessa formulação, foi possível identificar a presença de eugenol associado à fração depositada, sugerindo afinidade entre o composto hidrofóbico e a fase sólida da quitosana. Vale salientar que embora haja sólido depositado no fundo do tubo, ainda existe sólido em suspensão.

O aumento da proporção de celulose nas emulsões foi acompanhado por um aumento progressivo na quantidade de material depositado no fundo dos tubos Falcon. Esse comportamento pode ser explicado pela menor capacidade da celulose, em comparação à quitosana, de estabilizar emulsões complexas, principalmente em sistemas contendo óleos essenciais como o eugenol. Devido à sua natureza neutra e baixa solubilidade, a celulose tende a formar partículas menos integradas no sistema emulsionado, o que promove a sedimentação durante a centrifugação (Barhoum *et al.*, 2020; Riseh *et al.*, 2024).

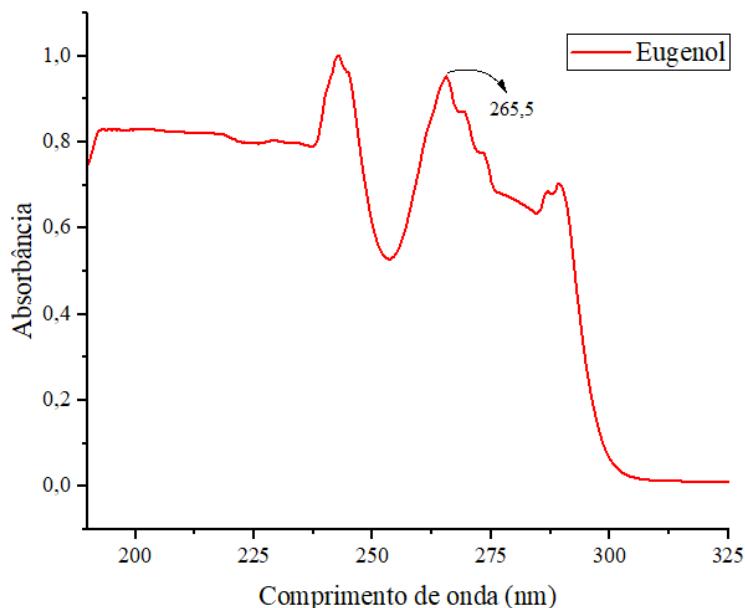
Em emulsões com maiores proporções de celulose (E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E, E-Qui-Cel\_90\_E), representadas na Figura 14 (c; d; e), a deposição no fundo do tubo tornou-se mais evidente e homogênea, indicando que a presença predominante de celulose promove a separação de fases. Esse comportamento sugere que, à medida que o teor de celulose aumenta, a matriz se torna menos eficiente na formação de estruturas estáveis de retenção de eugenol, facilitando a agregação e sedimentação de partículas. Além disso, a interação limitada entre celulose e eugenol pode contribuir para a separação do composto hidrofóbico, que em maiores proporções de celulose (> 90%) poderia ser expelido da matriz emulsionada.

Esses resultados destacam a importância da razão quitosana/celulose na modulação da estabilidade da emulsão, com a quitosana desempenhando um papel central na formação de sistemas mais coesos e menos propensos à separação. A presença de eugenol na fração sedimentada também indica que a afinidade entre o óleo essencial e os componentes sólidos do sistema varia dependendo da composição. Em termos aplicados, essas observações são relevantes para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada para compostos bioativos, pois a estabilidade da emulsão influencia diretamente a eficiência e a uniformidade do processo de liberação.

## **5.2 Avaliação da estabilidade e retenção de eugenol em sistemas emulsionados por espectrofotometria UV-Vis**

A estabilidade e a retenção do eugenol nas emulsões foram analisadas por meio de espectrofotometria UV-Vis, o que permitiu estudar a dispersão do composto no sistema antes da ocorrência da separação de fases. A análise espectral fornece informações sobre a eficiência da incorporação do eugenol e fornece indicadores da estabilidade da emulsão na presença de diferentes proporções de quitosana e celulose.

Inicialmente, uma varredura UV-Vis padrão de eugenol em água foi realizada para identificar o comprimento de onda com a maior intensidade de absorção. A varredura mostra que o comprimento de onda no qual a absorbância é mais alta é 265,5 nm, conforme mostrado na Figura 15.



**Figura 16:** Varredura do eugenol em água após agitação no homogeneizador Turrax.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

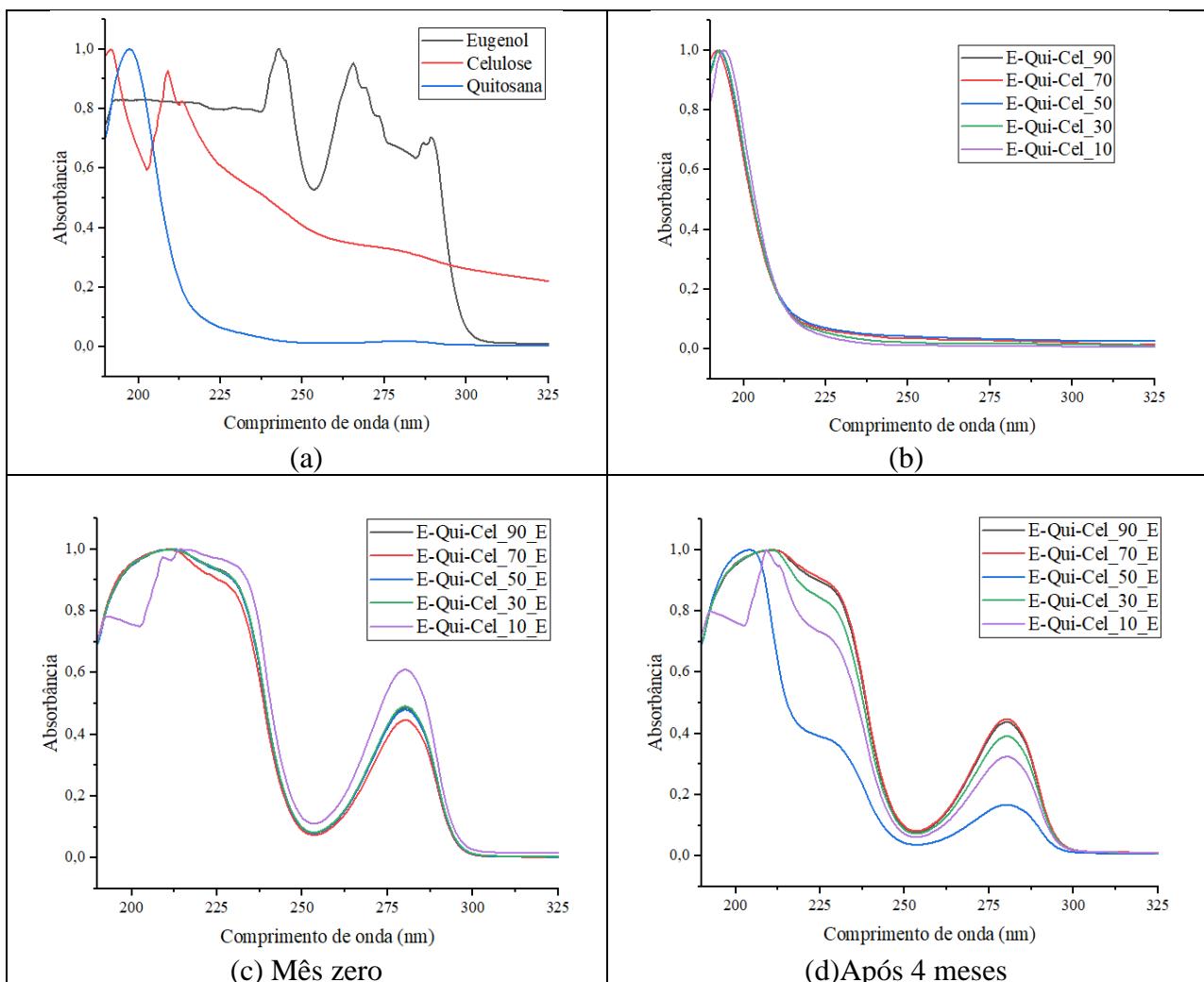
O gráfico (a) da Figura 16 apresenta as varreduras espectrofotométricas da quitosana, celulose e eugenol dispersos em água e submetidos à agitação no homogeneizador Turrax. A dispersão do eugenol em água, evidenciada por perfis de absorbância menos uniformes, sugere a formação de aglomerados devido à baixa solubilidade do composto em um solvente altamente polar. O uso do homogeneizador Turrax, embora tenha promovido uma dispersão inicial mais eficiente, não foi suficiente para superar as barreiras químicas impostas pela polaridade da água. O alto cisalhamento mecânico contribuiu para a redução inicial do tamanho do aglomerado, mas a formação de novos aglomerados após o processo reforça a limitação física do solvente. Além disso, o calor gerado localmente durante a homogeneização pode ter influenciado levemente o estado físico das partículas, sem modificar significativamente a estrutura química do eugenol. A quitosana apresenta um pico de absorção em torno de 210 nm, que está associado às transições eletrônicas dos grupos amina e hidroxila presentes em sua estrutura (Seenuvasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022). A celulose, por outro lado, apresenta um pico na faixa de 195 nm, que é o resultado das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis de glicopiranosídeo e das interações das ligações de hidroxila com o meio solvente (Barhoum *et al.*, 2020; Riseh *et al.*, 2024). A análise comparativa dessas curvas espectrais permite uma avaliação detalhada da interação individual desses polímeros com o solvente e fornece uma visão de sua estabilidade, possíveis rearranjos conformacionais e a influência de fatores ambientais, como pH e força iônica. Esses aspectos são fundamentais para compreender suas propriedades ópticas e compatibilidade antes da incorporação em sistemas emulsionados, pois as alterações nas interações moleculares podem ter um impacto direto na eficiência e na estabilidade das emulsões formadas.

A análise do gráfico de emulsões que não contêm eugenol em sua formulação (Figura 16(b)) mostra picos de absorbância em cerca de 1,0, com picos na faixa de 190 - 200 nm. Observa-se que a intensidade dos picos é diretamente influenciada pela proporção de polímeros em emulsões. A amostra com maior teor de quitosana (E-Qui-Cel\_10) mostrou um pico mais intenso, atribuído à interação da quitosana, um polímero catiônico, com solventes polares. No entanto, proporções balanceadas, como E-Qui-Cel\_50, produziram espectros mais uniformes, indicando que a celulose, como um polímero neutro, contribui para a estabilidade geral da emulsão. Esses resultados confirmam que as propriedades físico-químicas dos polímeros desempenham um papel crítico na modulação de perfis espectrais.

Para emulsões contendo eugenol em sua formulação, parece que pode ter ocorrido encapsulamento parcial do eugenol na matriz polimérica, com valores de absorbância variando de cerca de 0,17 a 0,61 em um comprimento de onda de 280 nm. Os gráficos obtidos para emulsões contendo eugenol estabilizado por diferentes proporções de quitosana e celulose também foram desenvolvidos levando em consideração variações temporais (mês zero e após 4 meses) e avaliados em Dezembro de 2024.

Para a emulsão E-Qui-Cel\_10\_E, analisada no mês zero (Figura 16 (c)), o pico de absorção foi de 0,61 e reduzido para 0,325 para a amostra analisada após 4 meses de produção, conforme mostra a Figura 16 (d). Este maior valor de absorção na amostra mês zero sugere uma maior presença de eugenol livre ou parcialmente encapsulado, talvez devido à degradação da matriz polimérica composta principalmente de quitosana durante a homogeneização com Turrax.

Para a emulsão E-Qui-Cel\_30\_E, a absorbância adquirida foi de 0,391 para a amostra produzida a 4 meses (Figura 16 (d)) e de 0,4913 para a amostra produzida no mês zero, conforme mostrado na Figura 16 (c). Embora a diferença de absorbância seja mais moderada comparado com emulsões na proporção 90:10, ainda mostra um rearranjo estrutural da matriz polimérica, onde a predominância de quitosana promove maior interação com eugenol.



**Figura 17:** Comparação das varreduras das emulsões sem eugenol e com eugenol com variação temporal de produção (Mês zero e após 4 meses) com as varreduras de eugenol, quitosana e celulose. (a)Varredura Eugenol, Celulose e quitosana; (b)Todas as formulações sem eugenol; (c) Todas formulações contendo eugenol produzidas no mês zero; (d) Todas as formulações contendo eugenol produzidas após 4 meses.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

A emulsão E-Qui-Cel\_50\_E, produzida a 4 meses antes de ser analisada (Figura 16 (d)), apresentou um pico de absorbância de 0,167 e a amostra produzida no mês zero apresentou um pico de absorbância de 0,48 (Figura 16 (c)). Esse comportamento reflete um sistema em que o equilíbrio entre quitosana e celulose pode ter facilitado a redistribuição do eugenol na solução, aumentando assim sua concentração livre. Este fenômeno sugere que matrizes em equilíbrio, embora estruturalmente estáveis, podem apresentar rearranjos que influenciam na retenção do composto, ou seja, facilitam o encapsulamento do eugenol.

Para a Emulsão E-Qui-Cel\_70\_E, os valores de absorbância permaneceram praticamente estáveis em 0,447 para a emulsão produzida a 4 meses e 0,447 para a emulsão produzida no mês zero, conforme mostrado nas Figura 16 (c, d). Essa estabilidade indica que a proporção 30:70 fornece uma matriz estruturalmente mais robusta e estável, menos sensível às

condições ambientais, promovendo retenção e encapsulamento eficazes do eugenol ao longo do tempo.

As emulsões na proporção 10:90 (E-Qui-Cel\_90\_E) produzidas a 4 meses e no mês zero apresentaram valores de absorbância de 0,438 e 0,49 (Figura 16 (c, d)). A matriz dominada por celulose apresenta maior estabilidade que as demais proporções, embora o aumento da absorbância no mês zero possa ser atribuído a rearranjos internos ou pequenas perdas na eficiência de encapsulamento em um curto espaço de tempo, ou seja, não houve tempo suficiente para que o eugenol fosse totalmente encapsulado na matriz.

Ao comparar os espectros mostrados nas Figuras 16 (a) e 16 (b) revelou-se uma evidente diferença na distribuição e na intensidade dos picos de absorção, refletindo as diferentes interações moleculares nos dois sistemas estudados. A Figura 16 (a) mostra as varreduras espectrais de componentes puros dissolvidos em água, que mostram picos de absorção bem definidos devido às transições eletrônicas características de cada tipo de molécula. Esses picos são o resultado das propriedades ópticas inerentes das moléculas individuais, que interagem diretamente com a radiação eletromagnética, sem a influência de outros componentes estruturais.

Entretanto, a Figura 16 (b) mostra os espectros de emulsões formuladas sem a adição de eugenol, com a matriz polimérica desempenhando um papel essencial na modulação das reações espectroscópicas. A integração dos polímeros no sistema de emulsão favorece uma redistribuição dos centros de absorção, resultando em um espectro mais homogêneo sem picos pronunciados. Esse efeito pode ser explicado pela dispersão dos polímeros na fase contínua da emulsão, o que causa uma maior dispersão e difusão da luz e aumenta as interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas, que podem modificar a configuração eletrônica dos componentes dissolvidos.

A menor intensidade e definição dos picos espectrais na emulsão podem estar relacionadas ao fenômeno da sobreposição espectral, em que a interação entre polímeros e outros componentes causa uma redistribuição das densidades eletrônicas, dificultando a distinção das bandas de absorção individuais. Além disso, a presença da matriz de polímero pode modificar o ambiente químico local, alterando a polaridade do meio e afetando o comportamento óptico das moléculas dispersas. Essa modificação da resposta espectral indica que os componentes da emulsão não estão mais em um estado livre, mas integrados em uma rede estruturada que modifica sua interação com a radiação incidente.

Ao analisar os gráficos contendo eugenol (Figura 16 (c, d)), observa-se intensificação de picos na região espectral de 200-250 nm, principalmente no mês zero. Isso pode ser atribuído

a fatores intrínsecos do sistema polimérico e interações específicas entre seus componentes (quitosana e celulose). Esses polímeros possuem grupos funcionais capazes de formar ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, promovendo rearranjos estruturais que aumentam a absorção de luz nessa faixa espectral (Jampílek & Kráľová, 2019; Riseh *et al.*, 2024; Seenivasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022). Proporções intermediárias desses sistemas poliméricos, como 50:50 ou 30:70, tendem a favorecer interações mais uniformes entre os polímeros, o que contribui diretamente para modular a intensidade espectral. Além disso, o eugenol presente no sistema exibe transições eletrônicas  $\pi$ - $\pi$  características de seus grupos aromáticos, observadas na faixa de 200-250 nm (Oliveira *et al.*, 2019). O aumento da intensidade dos picos pode estar relacionado à maior concentração de eugenol livre ou parcialmente encapsulado, resultante de alterações estruturais na matriz polimérica ao longo do tempo, tais alterações que influenciam diretamente na eficiência do encapsulamento. A reorganização estrutural das matrizes também é um fator determinante, principalmente em condições externas desfavoráveis, como o aumento da temperatura gerada pelo homogeneizador Turrax. Essas condições podem decompor as moléculas encapsuladas e expor os grupos funcionais, o que facilita a interação com a luz e intensifica a absorção na faixa de 200-250 nm.

Esses resultados indicam que as alterações na eficiência de encapsulamento e nas interações moleculares estão relacionadas à razão entre quitosana e celulose. Proporções intermediárias, como 30:70 e 50:50, apresentaram maior estabilidade estrutural e melhor retenção de eugenol, enquanto proporções extremas, como 90:10 e 10:90, foram menos efetivas para a estabilidade do sistema. O equilíbrio da proporção entre os polímeros é crucial para garantir a integridade do sistema, proporcionando maior resistência e melhor eficiência de encapsulamento, aspectos fundamentais para aplicações que exigem alta estabilidade e reprodutibilidade.

### **5.3 Influência do potencial zeta e do pH na estabilidade de emulsões**

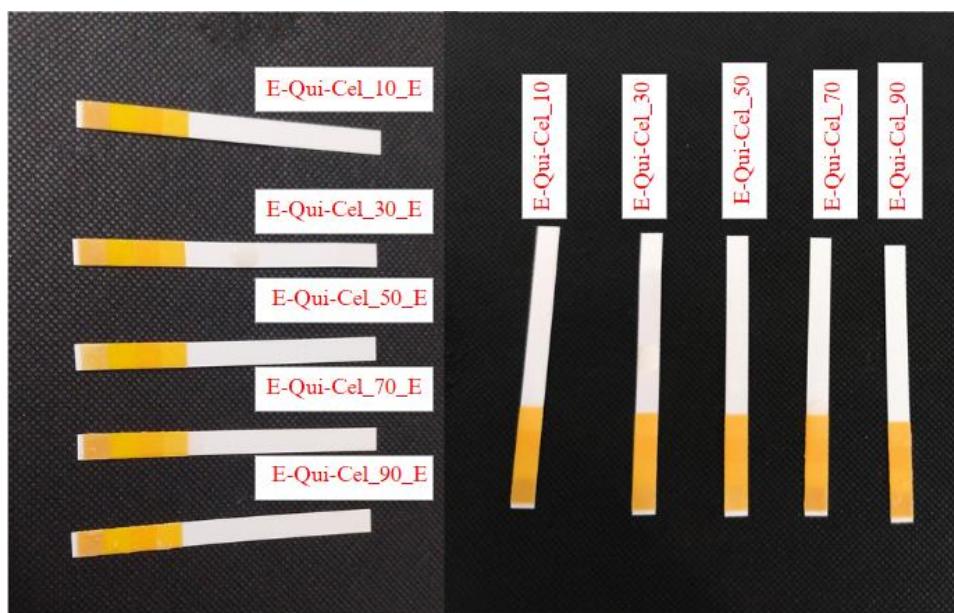
O potencial zeta é um parâmetro essencial para avaliar a estabilidade da emulsão, pois reflete a extensão das interações eletrostáticas entre as partículas dispersas. Valores positivos ou negativos altos indicam sistemas estáveis devido à forte repulsão eletrostática, enquanto valores próximos de zero sugerem uma tendência à floculação e à instabilidade (Lopes, 2023 apud Mayoral, 2014; Mudrić *et al.*, 2019; Niu *et al.*, 2023 apud Schmelz *et al.*, 2011). Após o teste de centrifugação e a análise de UV-vis, observou-se que as emulsões apresentaram

singularidades, mostrando diferenças na estabilidade e nas propriedades físico-químicas na presença de eugenol.

Ademais, a estabilidade das emulsões analisadas está intrinsecamente ligada à carga superficial das partículas, que é fortemente influenciada pelo pH do meio. Em condições ácidas, os grupos funcionais presentes nos biopolímeros da emulsão são protonados, o que aumenta a carga positiva das partículas e promove a repulsão eletrostática, o que contribui para a estabilidade coloidal. Em um pH quase neutro ou alcalino, a redução da carga da superfície pode reduzir essa repulsão, tornando o sistema mais suscetível à floculação e à coalescência. O controle do pH é, portanto, um fator essencial para modular as interações eletrostáticas e garantir a estabilidade estrutural das emulsões.

### 5.3.1 Influencia do pH nas emulsões

A avaliação do pH das amostras, realizada por meio de tiras indicadoras de pH, revelou que todas as formulações, independentemente das proporções de quitosana e celulose testadas (90:10, 70:30, 50:50, 30:70 e 10:90), na presença ou ausência de eugenol, apresentaram pH 4 (Figura 17), comparado à escala de cores fornecida pelo fabricante. Este resultado indica uma consistência na acidez do sistema, apesar das variações nos componentes e suas proporções.



**Figura 18:** Tiras indicadoras de pH indicando pH 4 para ambas formulações das emulsões com e sem eugenol.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Apesar das variações na proporção de quitosana e celulose, o pH das emulsões permaneceu inalterado, demonstrando a eficácia do sistema tampão ácido presente no meio.

Esse comportamento pode ser atribuído à presença do ácido acético que, graças ao seu pKa de 4,76, regula as variações de pH ao manter um equilíbrio entre sua forma protonada ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e sua base conjugada ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Embora a quitosana tenha grupos amino protonáveis, sua capacidade de tamponamento é limitada em pH 4, pois a maioria desses grupos já está na forma catiônica ( $\text{NH}_3^+$ ). Assim, a estabilidade do pH nas diferentes formulações se deve essencialmente à presença de ácido acético, enquanto a celulose, por ser um polissacarídeo estruturalmente neutro, sem grupos ionizáveis, não influenciou significativamente a acidez do sistema, funcionando apenas como um componente estabilizador da matriz polimérica (R. da S. Ferreira *et al.*, 2024).

O eugenol, por outro lado, um composto fenólico com um valor de pKa de aproximadamente 10,2, permaneceu predominantemente em sua forma neutra em pH ácido e não contribuiu para mudanças significativas na acidez do meio. Embora os fenóis possam atuar como ácidos fracos, sua dissociação só ocorre de forma significativa em um pH alcalino. Portanto, sua adição ao sistema não afetou a estabilidade ácido-base das emulsões (Ulanowska & Olas, 2021; Zhao *et al.*, 2020).

Assim, pode-se dizer que a manutenção de um pH ácido foi fundamental para a estabilidade da emulsão, pois preservou a carga catiônica da quitosana, evitou a agregação de partículas e garantiu a homogeneidade do sistema coloidal. O ácido acético desempenhou um papel essencial de tampão, atenuando as variações de pH e garantindo a funcionalidade do biopolímero. Além disso, a presença de celulose e eugenol não afetou a acidez do meio, permitindo que as propriedades físico-químicas do sistema fossem mantidas em todas as formulações estudadas.

### 5.3.2 Influencia do potencial zeta nas emulsões sem eugenol

Em sistemas compostos por biopolímeros, como quitosana e celulose, a mudança na carga da superfície tem influência direta na estabilidade do sistema. A quitosana tende a aumentar o potencial zeta positivo devido à sua natureza catiônica, enquanto a celulose, como polímero neutro ou fracamente aniónico, pode enfraquecer esse efeito. A introdução de um terceiro componente, como o eugenol ou os surfactantes, favorece novas interações interfaciais que podem alterar significativamente a magnitude e o sinal do potencial zeta.

Valores altos do potencial zeta, sejam positivos ou negativos, indicam maior repulsão eletrostática entre as partículas, o que promove a estabilidade da dispersão e reduz os processos de agregação e sedimentação. Valores próximos de zero, por outro lado, indicam um alto potencial de agregação, o que leva à floculação ou coalescência do sistema. Em formulações

multicomponentes, a determinação do potencial zeta é uma ferramenta essencial para compreender o comportamento coloidal, otimizar a composição do sistema e prever a estabilidade ao longo do tempo (Lopes, 2023 apud Mayoral, 2014; Mudrić *et al.*, 2019).

Os resultados das amostras foram analisados com base nas alterações no potencial zeta, levando em conta a influência das proporções de quitosana e celulose, bem como o papel do eugenol na estabilização das emulsões. Os dados experimentais são mostrados na Tabela 8.

A emulsão E-Qui-Cel\_10, composta por 90% de quitosana e 10% de celulose, apresentou os potenciais zeta mais negativos de todas as formulações (-149 mV). Este resultado reflete a predominância de cargas catiônicas na quitosana, um polieletrólico com alta densidade de cargas positivas (da Silva Oliveira *et al.*, 2021; Lima, 2019). A baixa proporção de celulose, que é neutra ou levemente aniónica, tem apenas uma influência mínima na neutralização de carga, resultando em alta estabilidade eletrostática devido à forte repulsão entre partículas (Lopes, 2023).

Com 70% de quitosana e 30% de celulose, a emulsão E-Qui-Cel\_30 apresentou potenciais zeta menos negativos que E-Qui-Cel\_10, mas ainda em torno de -90 mV. A maior presença de celulose começa a modular a densidade de carga do sistema, atenuando as características catiônicas dominantes da quitosana. A estabilidade eletrostática permanece alta, sugerindo boa dispersão de partículas no meio contínuo.

A emulsão contendo proporções iguais de quitosana e celulose (E-Qui-Cel\_50) apresentou potenciais zeta próximos a -50 mV. Essa transição reflete uma neutralização aumentada de cargas catiônicas devido à presença aumentada de celulose. Nesse ponto, a contribuição eletrostática dos dois componentes é equilibrada, resultando em partículas com menor densidade de carga e estabilidade intermediária.

**Tabela 8:** Potencial zeta das emulsões sem adição de eugenol.

Amostras	Potencial Zeta (mV)
E-Qui-Cel_10	-149
E-Qui-Cel_30	-90
E-Qui-Cel_50	-50
E-Qui-Cel_70	+30
E-Qui-Cel_90	+140

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Com 30% de quitosana e 70% de celulose, a emulsão (E-Qui-Cel\_70), o potencial zeta da amostra tornou-se positivo, em torno de +30mV. Essa inversão indica que a celulose começa a dominar as interações interfaciais, neutralizando e eventualmente superando as contribuições

catiônicas da quitosana. A estabilidade eletrostática dessa amostra é moderada, com a possibilidade de dispersão reduzida de partículas devido à menor repulsão eletrostática.

A emulsão contendo 10% de quitosana e 90% de celulose (E-Qui-Cel\_90) apresentou os potenciais zeta mais positivos, atingindo valores acima de +140 mV. A baixa proporção de quitosana reduz consideravelmente sua influência eletrostática, enquanto a celulose, com suas características neutras ou levemente positivas, define o comportamento do sistema. Embora valores positivos indiquem estabilidade, a natureza do sistema é consideravelmente modificada em comparação com formulações contendo uma proporção maior de quitosana.

### 5.3.3 Emulsões com adição de eugenol

A adição de eugenol, um composto hidrofóbico, às formulações alterou as tendências observadas nos potenciais zeta, representados pela Tabela 9. Embora as tendências gerais entre as proporções de quitosana e celulose tenham sido mantidas, as variações entre as amostras foram menos pronunciadas. Isso sugere que o eugenol exerce um efeito estabilizador adicional, potencialmente devido à formação de emulsões de Pickering.

Na emulsão composta por 90% de quitosana, 10% de celulose e eugenol (E-Qui-Cel\_10\_E), o potencial zeta foi registrado em -110 mV, menos extremo que os -149 mV observados na emulsão sem eugenol. Esse comportamento reflete o papel estabilizador do eugenol, que atua atenuando a magnitude das cargas eletrostáticas. A quitosana ainda domina as interações no sistema devido à sua natureza catiônica, enquanto o eugenol, localizado na interface óleo/água, forma uma camada estabilizadora ao redor das partículas. Essa modificação reduz interações excessivas, resultando em um sistema com alta estabilidade eletrostática, o que corrobora com a literatura e estudos de Lopes, 2023.

A emulsão E-Qui-Cel\_30\_E contendo 70% de quitosana, 30% de celulose e eugenol apresentou um potencial zeta de aproximadamente -70 mV, menor que os -90 mV observados na ausência de eugenol. A maior proporção de celulose começa a neutralizar as cargas catiônicas da quitosana, enquanto o eugenol aumenta a estabilização interfacial, reduzindo as flutuações de carga. Essa combinação resulta em uma emulsão mais uniforme com partículas bem dispersas, demonstrando o efeito sinérgico entre quitosana, celulose e eugenol.

Na emulsão contendo proporções iguais de quitosana, celulose e eugenol (E-Qui-Cel\_50\_E), o potencial zeta foi registrado em -40 mV. Essa redução significativa em comparação às emulsões contendo maior proporção de quitosana indica um equilíbrio eletrostático no sistema. A presença de eugenol reforça a homogeneidade das partículas, reduzindo ainda mais a dispersão dos valores do potencial zeta. Esse equilíbrio entre os

componentes sugere que o sistema atinge a estabilidade máxima, com menor risco de floculação ou sedimentação.

**Tabela 9:** Potencial zeta das emulsões com adição de eugenol.

Amostras	Potencial Zeta (mV)
E-Qui-Cel_10_E	-110
E-Qui-Cel_30_E	-70
E-Qui-Cel_50_E	-40
E-Qui-Cel_70_E	+20
E-Qui-Cel_90_E	+110

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Com 30% de quitosana, 70% de celulose e eugenol (E-Qui-Cel\_70\_E), o potencial zeta apresentou valores positivos de +20 mV, ligeiramente inferior aos +30 mV observados na emulsão sem eugenol. Nessa formulação, a celulose domina as interações eletrostáticas devido à sua alta concentração. O eugenol, por outro lado, modifica a interface óleo/água, criando uma camada estabilizadora que reduz a magnitude das cargas eletrostáticas e aumenta a uniformidade do sistema. Esse comportamento reflete a formação de uma emulsão estável, mesmo com menor contribuição de quitosana.

A emulsão E-Qui-Cel\_90\_E, 10% quitosana, 90% celulose e eugenol, apresentou potenciais zeta muito positivos de aproximadamente +110 mV, menor que os +140 mV observados na emulsão sem eugenol. A baixa proporção de quitosana minimiza sua contribuição catiônica, enquanto a celulose assume o controle das propriedades eletrostáticas. O eugenol estabiliza ainda mais o sistema ao interagir com a interface, limitando as variações de carga e promovendo maior homogeneidade. Mesmo com valores positivos, a emulsão permanece estável e bem dispersa.

Dessa forma, o eugenol desempenha um papel fundamental na estabilização de emulsões, independentemente da relação quitosana/celulose. Ele atua na interface óleo/água formando uma camada estabilizadora que reduz interações excessivas entre partículas. Essa estabilização é particularmente evidente na redução da dispersão dos valores de potencial zeta, favorecendo sistemas mais homogêneos e menos sujeitos a flutuações eletrostáticas.

Além disso, o eugenol desempenha um papel essencial na modulação das propriedades das emulsões, promovendo a formação de emulsões do tipo Pickering, que são caracterizadas pela estabilização da interface água/óleo por partículas sólidas adsorvidas. Esse mecanismo torna o sistema mais resistente aos processos de coalescência e floculação e garante a estabilidade estrutural e funcional ao longo do tempo. A interação do eugenol com os

biopolímeros presentes na formulação causa mudanças na distribuição das cargas superficiais e na organização das partículas interfaciais, resultando em um sistema coloidal mais equilibrado.

Em relação a distribuição do número de partículas na emulsão, esta desempenha um papel crucial na estabilidade do sistema, uma vez que a uniformidade do tamanho e da carga das partículas influencia diretamente os fenômenos de agregação, sedimentação e coalescência. As emulsões estabilizadas com biopolímeros, como quitosana e celulose, apresentam diferentes padrões de distribuição de partículas, que são modulados pela presença de eugenol. Esse composto interage tanto com a fase oleosa quanto com os biopolímeros, causando alterações no potencial zeta e afetando a estabilidade eletrostática da dispersão. A manutenção de um potencial zeta suficientemente alto, positivo ou negativo, garante a repulsão eletrostática entre as partículas, evita a agregação e minimiza os processos de desestabilização coloidal (Barranco, 2018).

A interferência dos componentes na estabilidade da emulsão está diretamente relacionada à composição química e às interações intermoleculares do sistema. A quitosana pode favorecer a adsorção de partículas na interface óleo-água devido à sua carga catiônica, enquanto a celulose neutra ou fracamente aniónica pode ter um efeito complementar, modificando a distribuição das cargas superficiais. Por sua vez, o eugenol influencia essas interações modulando a organização das partículas interfaciais, o que pode intensificar ou reduzir os efeitos estabilizadores dos biopolímeros.

Cada composição de formulação tem efeitos diferentes sobre o comportamento do eugenol na emulsão. Em sistemas com uma concentração maior de quitosana, o eugenol pode contribuir para a formação de interações hidrofóbicas adicionais, promover a redistribuição de carga e aumentar a estabilidade do sistema. Entretanto, em formulações com alto teor de celulose, a influência do eugenol pode ser menor devido à menor interação eletrostática entre os componentes. Além disso, a proporção entre os biopolímeros e o eugenol pode modular a viscosidade do sistema, afetando sua resistência mecânica e sua capacidade de manter sua integridade estrutural ao longo do tempo.

Assim, a influência do eugenol não é isolada, mas resulta de interações sinérgicas ou antagônicas com os outros componentes da emulsão. Sua presença pode influenciar significativamente a reologia do sistema, aumentando sua resistência mecânica e retardando os processos de separação de fases. Portanto, a análise detalhada da distribuição de partículas e da interferência dos componentes permite uma melhor compreensão dos mecanismos de estabilização da emulsão, o que, por sua vez, possibilita a adaptação da formulação para

otimizar suas propriedades físico-químicas e funcionais e torná-la mais adequada para aplicações industriais e biotecnológicas.

#### 5.4 Análise reológica (Viscosidade)

O comportamento reológico da quitosana e da celulose desempenha um papel essencial em várias aplicações industriais e científicas, inclusive em formulações agroquímicas. A quitosana, um polissacarídeo catiônico, apresenta comportamento pseudoplástico em soluções aquosas, com viscosidade influenciada por fatores como peso molecular, pH e força iônica (Cândido *et al.*, 2024). Os derivados solúveis de celulose, como a carboximetilcelulose (CMC), apresentam propriedades tixotrópicas e pseudoplásticas e ajudam a estabilizar as dispersões (Legrand *et al.*, 2023). No setor agrícola, o controle dessas propriedades permite o desenvolvimento de formulações inovadoras e sustentáveis que melhoram a adesão, a absorção e a liberação controlada de bioativos, reduzem a necessidade de surfactantes sintéticos e promovem efeitos antifúngicos e antimicrobianos (Sampaio *et al.*, 2023).

A Figura 18, mostra a variação da viscosidade aparente ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) em função da taxa de cisalhamento ( $\text{s}^{-1}$ ) para diferentes formulações das emulsões. A amostra E-Qui-Cel\_90\_E (com maior teor de celulose) apresentou viscosidade inicial muito elevada, indicando que a presença de celulose influencia fortemente a resistência ao escoamento (Legrand *et al.*, 2023). Todas as outras formulações com proporções intermediárias, como E-Qui-Cel\_50\_E, apresentam uma transição mais gradual, sugerindo um equilíbrio entre os biopolímeros. Já as emulsões com maior teor de quitosana (E-Qui-Cel\_10\_E) mantêm uma viscosidade mais estável, evidenciando o efeito da quitosana na estabilização da emulsão (Cândido *et al.*, 2024)). Em todas as formulações, a viscosidade tende a se estabilizar em valores mais baixos em altas taxas de cisalhamento, indicando que as estruturas coloidais se rompem progressivamente com o aumento da força aplicada. Os dados mostram que a composição da emulsão afeta diretamente a viscosidade e o comportamento reológico. A presença de celulose tende a aumentar a viscosidade inicial e a resistência ao escoamento, enquanto a quitosana favorece a estabilização e redução da viscosidade sob cisalhamento. Essas informações são cruciais para otimizar formulações, especialmente quando se busca ajustar a fluidez e estabilidade das emulsões para aplicações específicas (Azevedo, 2021; Sampaio *et al.*, 2023).

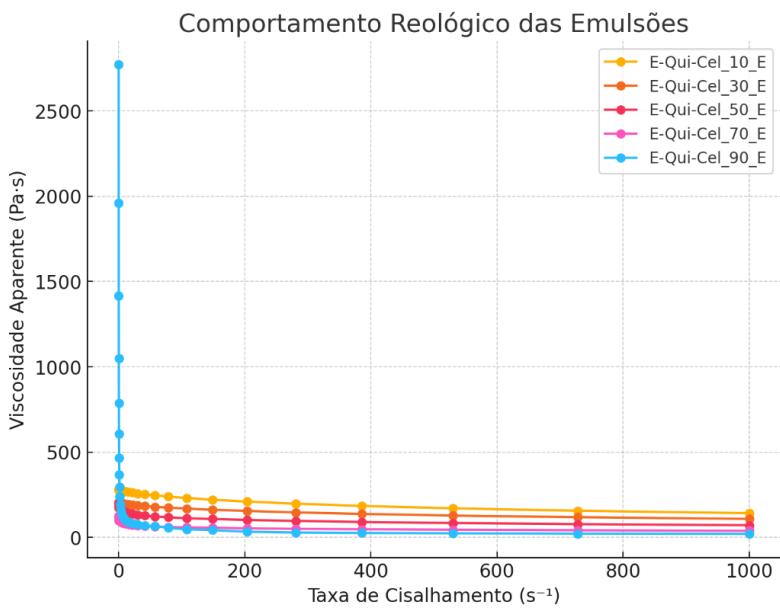
A E-Qui-Cel\_10\_E apresentou a maior viscosidade inicial (280,49  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ), indicando a predominância da quitosana na formação de uma rede polimérica densa e coesa. A quitosana, devido à sua capacidade de formar interações intramoleculares e intermoleculares e de encapsular eugenol, contribui para a estabilidade e viscosidade do sistema (Cerempe,

Muresan & Cimpoesu, 2014). A redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento é moderada, sugerindo que a rede formada pela quitosana é forte e exibe boa coesão estrutural mesmo sob forças de cisalhamento (Sampaio *et al.*, 2023).

Na E-Qui-Cel\_30\_E, observa-se uma redução significativa na viscosidade inicial (206,02 mPa·s a 0,1 s<sup>-1</sup>) em comparação à formulação E-Qui-Cel\_10\_E. Isso indica que a adição de celulose reduz a densidade da rede polimérica formada pela quitosana. Isso indica que a adição de celulose reduz a densidade da rede polimérica formada pela quitosana. A celulose, sendo um biopolímero estruturalmente neutro com menor capacidade de interação química com o eugenol, contribui menos para a coesão do sistema. No entanto, a emulsão retém um comportamento de cisalhamento, refletindo a reorganização das estruturas internas sob o efeito do cisalhamento (Cândido *et al.*, 2024; Legrand *et al.*, 2023).

A E-Qui-Cel\_50\_E mostra uma viscosidade inicial ainda menor (175,58 mPa·s a 0,1 s<sup>-1</sup>), indicando uma perda acentuada de coesão estrutural devido à menor predominância de quitosana. A combinação equilibrada de quitosana e celulose parece impedir a formação de uma rede polimérica coesiva, o que pode colocar em risco a estabilidade da emulsão. O comportamento de afinamento por cisalhamento é mais evidente nesta formulação, com uma redução acentuada na viscosidade sob cisalhamento, sugerindo fragilidade estrutural (Sampaio *et al.*, 2023).

Na E-Qui-Cel\_70\_E, a viscosidade inicial (100,27 mPa·s a 0,1 s<sup>-1</sup>) é significativamente reduzida em comparação às formulações anteriores. A predominância de celulose na matriz resulta em uma estrutura menos coesa e mais dispersa, o que prejudica a retenção de eugenol e a formação de uma rede polimérica estável. A rápida queda da viscosidade com o aumento do cisalhamento reforça a baixa resistência estrutural do sistema (Cândido *et al.*, 2024; Legrand *et al.*, 2023).



**Figura 19:** Gráfico Viscosidade Aparente x Taxa de Cisalhamento das emulsões contendo eugenol em sua formulação (E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E, E-Qui-Cel\_90\_E).

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Observa-se que todas as emulsões analisadas mostram uma redução significativa na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 18), o que caracteriza um comportamento reológico pseudoplástico típico. Esse fenômeno é característico de fluidos não newtonianos e pode ser explicado pela reestruturação das interações intermoleculares sob a influência de tensões externas. No regime pseudoplástico, as cadeias de polímero são orientadas na direção do fluxo, levando a uma redução das interações intermoleculares e a uma quebra parcial das ligações secundárias entre os componentes da emulsão, como o eugenol, e os polímeros. Essa reorganização estrutural reduz a resistência ao fluxo, levando a uma diminuição da viscosidade aparente do sistema (da Silva Oliveira *et al.*, 2021; Duarte, 2020). Além disso, a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento está associada ao desalinhamento e ao efeito de desgaste das macromoléculas presentes na formulação, o que contribui para a fluidez do material e sua estabilidade reológica sob diferentes condições de processamento e aplicação (V. S. Santos *et al.*, 2021). Estudos recentes apóiam essas descobertas e demonstram que as emulsões de água em óleo apresentam comportamento pseudoplástico, com a viscosidade aparente diminuindo com o aumento da taxa de cisalhamento. Esses estudos ressaltam a importância de compreender as propriedades reológicas para o desenvolvimento e a aplicação de emulsões estáveis em vários setores (Almeida, 2019).

Curiosamente, a formulação E-Qui-Cel\_90\_E apresentou uma alta viscosidade inicial de 2771,4 mPa·s a 0,1 s⁻¹, um comportamento que pode ser atribuído à formação de agregados

entre a celulose e o eugenol. Esses agregados aumentam a viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento. À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, essas estruturas se dissolvem, resultando em uma clara diminuição da viscosidade para 22,06 mPa·s a 1000 s<sup>-1</sup>. Esse comportamento tixotrópico indica a presença de estruturas transitórias que se rompem sob forças de cisalhamento.

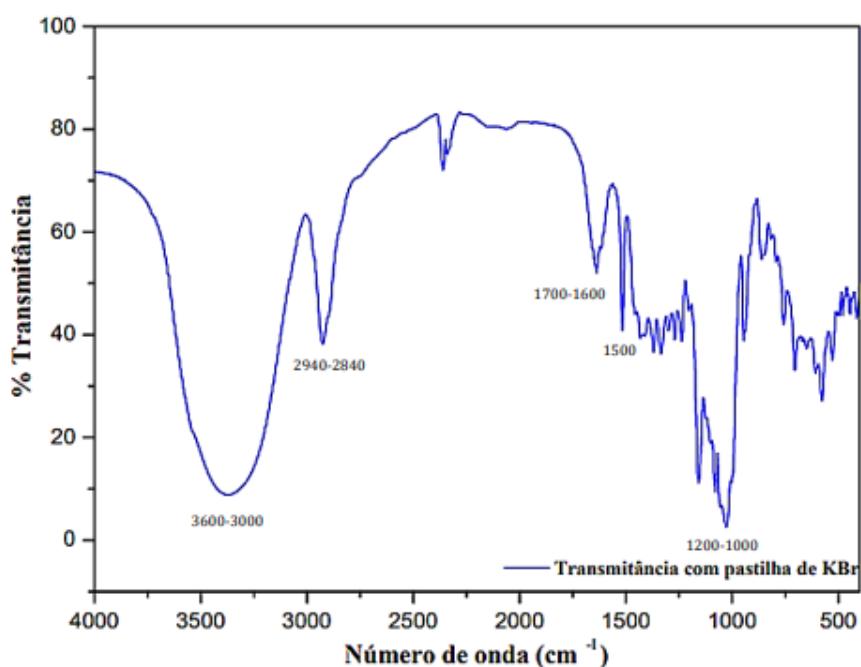
Tendo em vista a análise do potencial zeta dessas emulsões, mostrou-se que na ausência de eugenol, os valores variaram de negativos a positivos, dependendo do conteúdo de quitosana e celulose. A formulação E-Qui-Cel\_10\_E, por exemplo, apresentou um potencial zeta de -149 mV, indicando alta repulsão eletrostática e estabilidade coloidal. À medida que o teor de celulose aumenta, os valores se tornam menos negativos e até positivos, como observado na formulação E-Qui-Cel\_90\_E, que apresentou um potencial zeta de +140 mV. A adição de eugenol reduziu a amplitude desses valores, indicando que o eugenol modula as interações eletrostáticas entre as partículas. Assim, correlacionando o comportamento reológico e o potencial zeta, sugere-se que a formação de agregados de celulose e o eugenol influenciam diretamente a viscosidade inicial das emulsões. Em baixas taxas de cisalhamento, esses agregados contribuem para um aumento na viscosidade, enquanto em altas taxas de cisalhamento, a desaglomeração leva a uma diminuição na viscosidade. O potencial zeta modificado pela presença do eugenol indica uma modificação das interações eletrostáticas que podem influenciar a estabilidade e as propriedades reológicas das emulsões.

Estudos anteriores mostraram que o comportamento reológico das emulsões é influenciado pela composição e pelas interações entre as partículas dispersas. As emulsões floculadas mostram um aumento na viscosidade devido à maior interação entre as partículas e à formação de flocos mais abertos. A diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação depende da natureza dos flocos formados (Almeida, 2019; Machado, 2019). Além disso, o potencial zeta é um parâmetro essencial para avaliar a estabilidade da emulsão, pois reflete o grau de interação eletrostática entre as partículas dispersas. Valores positivos ou negativos altos indicam sistemas estáveis devido à forte repulsão eletrostática, enquanto valores próximos de zero indicam uma tendência à floculação e à instabilidade (Franzol & Rezende, 2015). A presença de eugenol e a proporção de quitosana e celulose nas formulações têm, portanto, um impacto considerável sobre as propriedades reológicas e a estabilidade das emulsões, conforme demonstrado pelas medições de viscosidade e potencial zeta.

## 5.5 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos insumos e filmes derivados das emulsões

Para estudar as possíveis interações moleculares entre quitosana, celulose e eugenol, foram obtidos filmes de emulsões e submetidos à análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Além disso, foram realizadas análises em amostras de solo contendo emulsões adsorvidas em sua superfície, bem como em amostras isoladas de quitosana, celulose e solo.

Os dados do espectro de eugenol foram analisados conforme a literatura (Freitas *et al.*, 2021a), onde a partir de seus estudos pode-se identificar os grupos funcionais característicos da molécula de eugenol, essenciais para sua funcionalidade química e biológica. O espectro do FTIR do eugenol está representado na Figura 20 e apresentados na Tabela 10.



**Figura 20:** Espectro de FTIR do eugenol na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**Fonte:** Freitas *et al.*, 2021.

Na região entre 3600 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ , destaca-se uma banda larga relacionada ao estiramento O-H, confirmando a presença do grupo hidroxila fenólico. Esse pico é extremamente importante, pois indica a capacidade do eugenol de formar ligações de hidrogênio, característica essencial para sua interação com outras moléculas e matrizes. Além disso, o pico observado entre cerca de 2940 – 2840  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H das cadeias alifática e aromática, refletindo a dualidade estrutural do eugenol. As bandas entre 1700  $\text{cm}^{-1}$  e 1600  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às ligações H-O-H, abundantes no composto. Na região 1500  $\text{cm}^{-1}$ , os picos atribuídos ao estiramento C=C do anel aromático confirmam a presença de um

núcleo aromático. Na região entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , é relacionada ao estiramento C-O, indicam a presença do grupo metoxila (Anand *et al.*, 2021; Freitas *et al.*, 2021a; Zhao *et al.*, 2020).

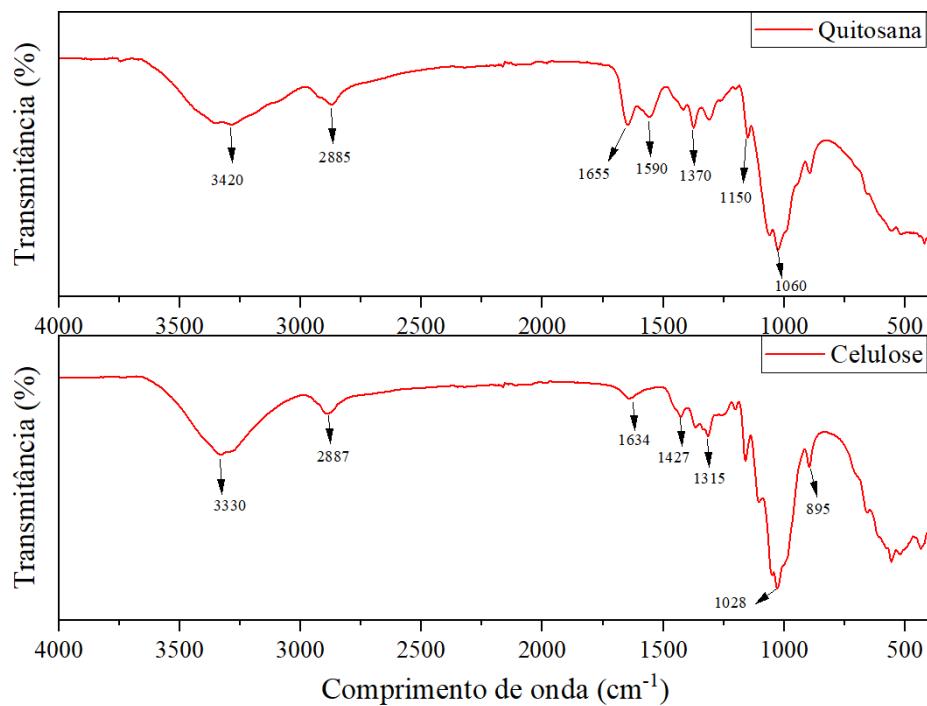
**Tabela 10:** Correlação entre número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de absorção no infravermelho e estrutura de eugenol.

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Literatura)	Atribuição
3600 - 3000	Estiramento O-H
2940 - 2840	Estiramento C-H
1700 -1600	Ligaçao H-O-H
1500	Estiramento C=C
1200 - 1000	Estiramento C-O

Fonte: Adaptado de Freitas *et al.*, 2021.

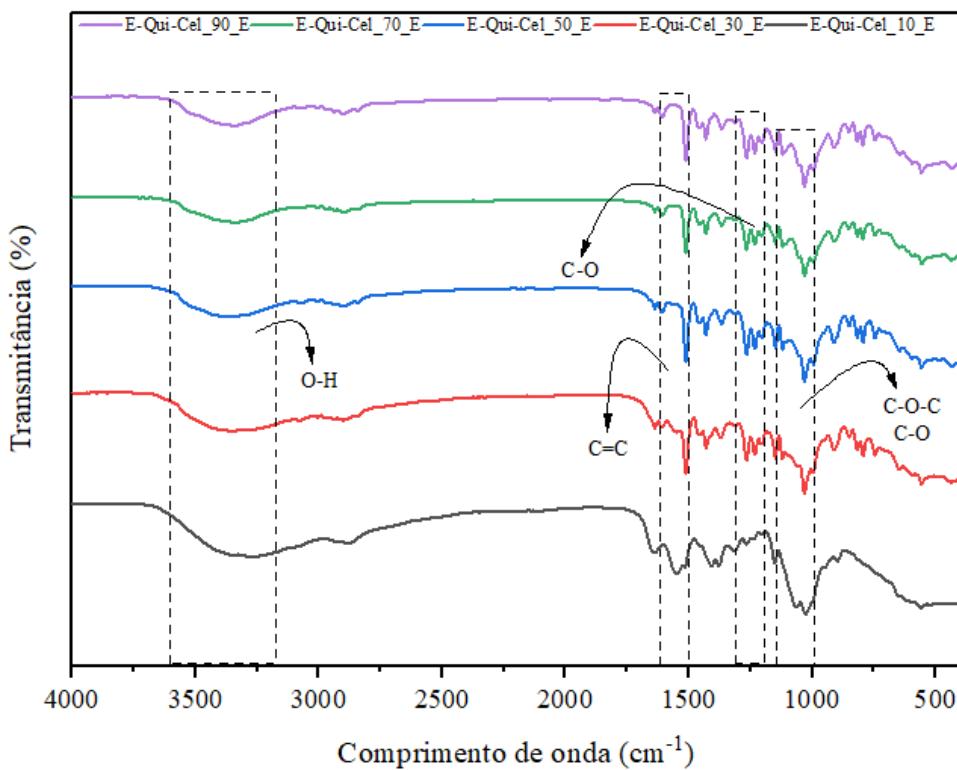
A figura Figura 21 apresenta os espectros de quitosana, celulose. A quitosana é observada exibindo bandas características na região entre 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao alongamento de O-H e N-H, confirmando a presença de grupos hidroxila e amina. Esses grupos são essenciais para a funcionalidade do biopolímero, especialmente em sistemas híbridos. O pico em aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao alongamento C=O da amida, evidência direta de desacetilação parcial da quitina. Finalmente, as bandas entre 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  indicam alongamento de C-O e COC, o que corrobora a presença de ligações éter na estrutura (Lima, 2019 apud Hasani *et al.*, 2018; Hasheminejad *et al.*, 2019; Shetta *et al.*, 2019. ).

Para a celulose, as bandas a 3330  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao alongamento de grupos hidroxilas -OH da celulose. As bandas em 2887  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração de estiramento C-H, enquanto as bandas de absorção em 1634  $\text{cm}^{-1}$  são devidas às vibrações assimétrica de alongamento do grupo carboxilato. As duas bandas localizadas em 1427  $\text{cm}^{-1}$  e 1315  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de alongamento – CH<sub>2</sub> e flexão –OH, respectivamente. As bandas que se estendem entre 1028 e 895  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao alongamento C=O no esqueleto polissacarídeo(Ferreira, 2024 apud Ferreira apud Abdulkhani, *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2020; El Achaby, *et al.*, 2018, Brondi *et al.*, 2022 Yadollahi; Namazi, 2014; Zhang, 2013).



**Figura 21:** Espectro de FTIR da quitosana e celulose na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .  
**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Nos espectros de FTIR dos filmes de emulsão de quitosana/celulose em diferentes proporções com eugenol (Figura 22), observa-se uma sobreposição das bandas dos dois biopolímeros, indicando a formação de uma matriz híbrida. Além disso, há indícios da presença de eugenol nos filmes, como mostrado pelos picos entre 3600 -3200  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), cerca de 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  (C=C do anel aromático) e cerca de 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$  (C-O). Esses resultados mostram que o eugenol foi eficientemente incorporado nas emulsões e que ele interage com os grupos funcionais dos biopolímeros.



**Figura 22:** Espectros de FTIR dos filmes derivados das emulsões E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E e E-Qui-Cel\_90\_E. As linhas pontilhadas indicam algumas das bandas características dos materiais puros que são encontrados nos filmes obtidos das emulsões.

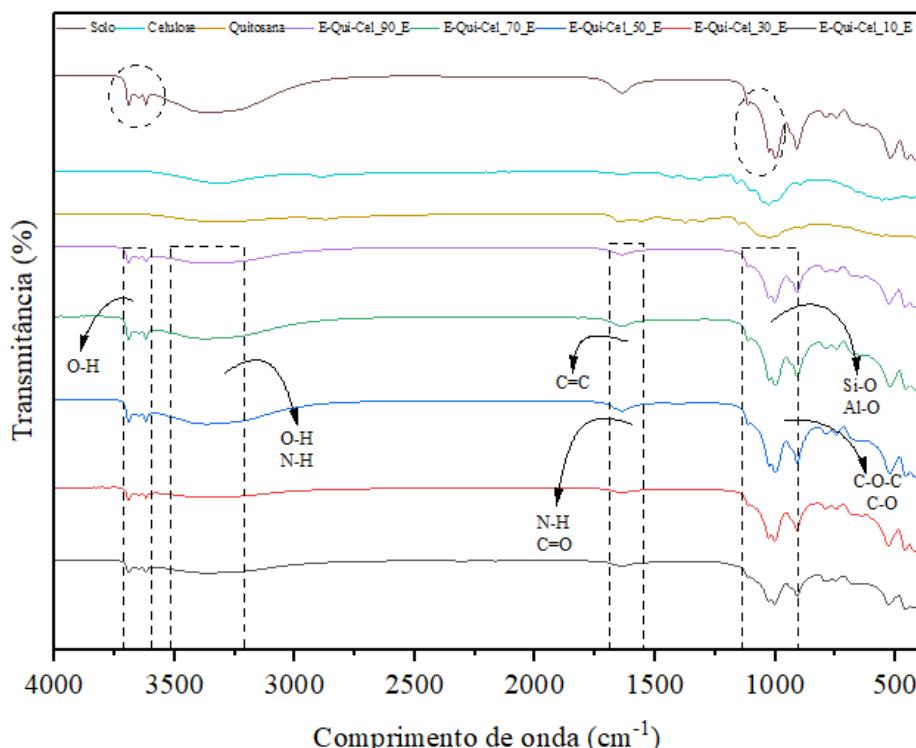
**Fonte:** Próprio autor, 2025.

A intensidade das bandas varia dependendo da proporção dos componentes. Nas emulsões com alto teor em quitosana (90:10 e 70:30), a região em torno de 1600 cm<sup>-1</sup>, associada a C=O e NH, é mais intensa, refletindo a predominância de quitosana na matriz. Nas emulsões com maior concentração de celulose (30:70 e 10:90), os picos em torno de 1000-1100 cm<sup>-1</sup> (COC e CO) e os picos de eugenol tornam-se mais evidentes, sugerindo que a celulose promove sua estabilização.

Analizando os espectros de FTIR de quitosana, celulose, solo e emulsões produzidas com eugenol no solo (Figura 23), pode-se dizer que o espectro do solo revela bandas largas entre 3700-3600 cm<sup>-1</sup>, associadas ao estiramento OH de minerais como argilas e silicatos. Já as bandas entre 1100-1000 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento Si-O e Al-O, indicando a presença de silicatos (Oliveira *et al.*, 2019).

Emulsões aplicadas ao solo são observadas exibindo mudanças de picos característicos, indicando interações químicas entre os componentes da emulsão e os minerais do solo. Mudanças ou atenuações entre 3500-3200 cm<sup>-1</sup> sugerem a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos OH e NH das emulsões (incluindo aquelas de eugenol) e os minerais do solo.

Picos em cerca de 1680 -1560 cm<sup>-1</sup> associados ao eugenol, permanecem visíveis no espectro do solo, indicando que o eugenol interage diretamente com os minerais. Emulsões contendo a maior quantidade de quitosana (90:10 e 70:30) são distinguidas pela retenção de grupos amida e amino em cerca de 1600 cm<sup>-1</sup>, enquanto emulsões contendo a maior concentração de celulose (30:70 e 10:90) mostram uma maior contribuição de bandas entre 1000-1100 cm<sup>-1</sup>, relacionadas ao COC e CO.



**Figura 23:** Espectros de FTIR do solo, celulose, quitosana e das emulsões depositadas sobre o solo. (E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E e E-Qui-Cel\_90\_E). As linhas pontilhadas indicam algumas das bandas características dos materiais puros que são encontrados nas amostras das emulsões sobre o solo.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Assim, a análise dos gráficos demonstra a incorporação bem sucedida do eugenol nas matrizes híbridas formadas pelas emulsões e sua interação ativa com o solo. A presença de picos característicos do eugenol, como aqueles associados aos grupos funcionais OH, C=C aromático e CO, confirma que ele não apenas foi efetivamente integrado às emulsões, mas também desempenha um papel importante nas interações químicas observadas. As interações revelam que o eugenol contribui diretamente para modular as propriedades estruturais e químicas das emulsões, tornando-as mais versáteis e funcionais. A capacidade do eugenol de formar ligações de hidrogênio e interagir com os grupos funcionais de biopolímeros e minerais presentes no solo é um aspecto crucial que expande o potencial de aplicação dessas emulsões em contextos

tecnológicos, como sistemas de liberação controlada de compostos bioativos, e em contextos ambientais, como remediação de solos, barreiras protetoras ou biopesticidas.

## 5.6 Análise Morfológica (MEV)

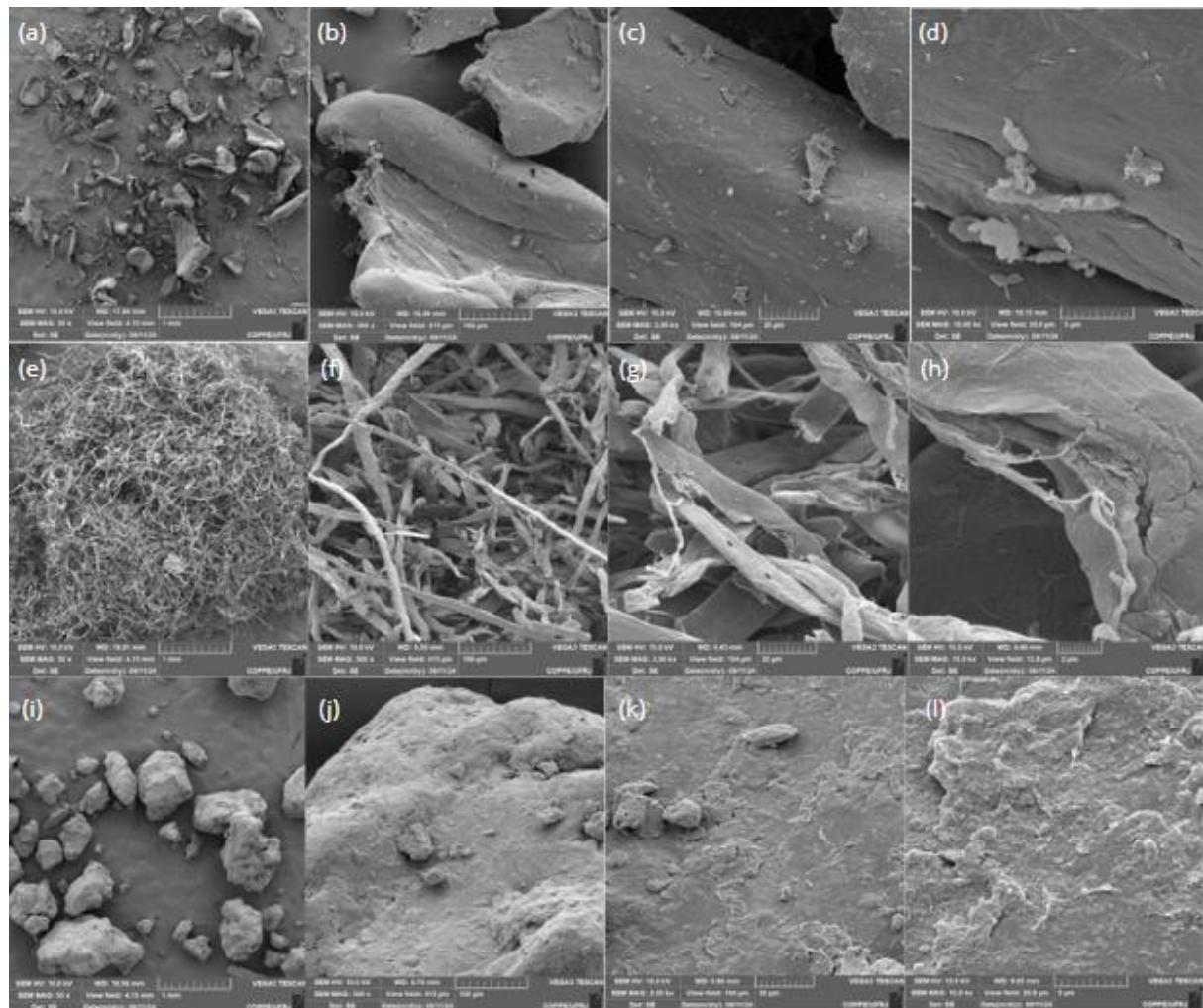
Para se obter uma análise precisa da estrutura da superfície e avaliação de características topográficas foi realizada a análise morfológica (MEV) dos insumos utilizados (quitosana, celulose e solo), dos filmes originados das emulsões contendo eugenol (E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E, E-Qui-Cel\_90\_E) e do solo com a emulsão contendo eugenol, em diferentes proporções depositada sobre sua superfície.

### 5.6.1 Análise morfológica dos insumos e do solo

As imagens de MEV dos insumos puros de quitosana, celulose e solo estão representados na Figura 24. As imagens de quitosana pura (Figura 24 (a) e (b)) mostram uma textura fibrosa e irregular que reflete a natureza semicristalina desse biopolímero (Seenivasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022), esse fator corrobora com os espectros de FTIR, que indicaram a presença de ligações intermoleculares de hidrogênio e grupos amino reativos (Saberi Rish *et al.*, 2023). Essa morfologia contribui e proporciona uma elevada área superficial, o que favorece interações com bioativos como o eugenol. Em ampliações maiores (Figura 24 (c) e (d)), a quitosana pura apresenta microfissuras e uma forte rugosidade que aumentam significativamente sua área de superfície. Essas propriedades são essenciais para a absorção de compostos bioativos e a retenção de umidade nos solos, conforme relatado por (V. S. Santos *et al.*, 2021), pois essa morfologia influencia as propriedades eletrostáticas do material, o que justifica os valores elevados de potencial zeta obtidos para a quitosana (Periyasamy *et al.*, 2021).

Em relação a celulose pura, é observado uma estrutura claramente definida com fibras organizadas, como pode ser visto na Figura 24 (c,d). Segundo Albuquerque, 2019 e Noronha, 2022, essa estrutura de fibras reflete a alta cristalinidade da celulose, que é o resultado da extensa ligação de hidrogênio entre suas cadeias, conforme indicado pela banda característica no FTIR na região de  $898\text{cm}^{-1}$ . Essa propriedade confere ao material alta resistência mecânica, mas limita sua interação com compostos hidrofóbicos, como o eugenol. Em magnitudes mais altas, Figura 24 (e) (f), a celulose pura mostra microcanais interconectados que atravessam a estrutura fibrilar. Esses canais desempenham um papel fundamental no transporte de água e nutrientes no solo e favorecem a interação com substratos agrícolas. Entretanto, devido à falta de grupos funcionais altamente reativos, a celulose isolada tem uma capacidade limitada de encapsular compostos fenólicos, essa organização estrutural reflete-se na viscosidade elevada

das formulações com maior teor de celulose, conforme demonstrado pelos dados reológicos (Giraldo *et al.*, 2023). No entanto, sua contribuição estrutural em sistemas combinados com quitosana é essencial para garantir a estabilidade mecânica e a resistência à degradação (Barhoum *et al.*, 2020; Riseh *et al.*, 2024).



**Figura 24:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos materiais puros.

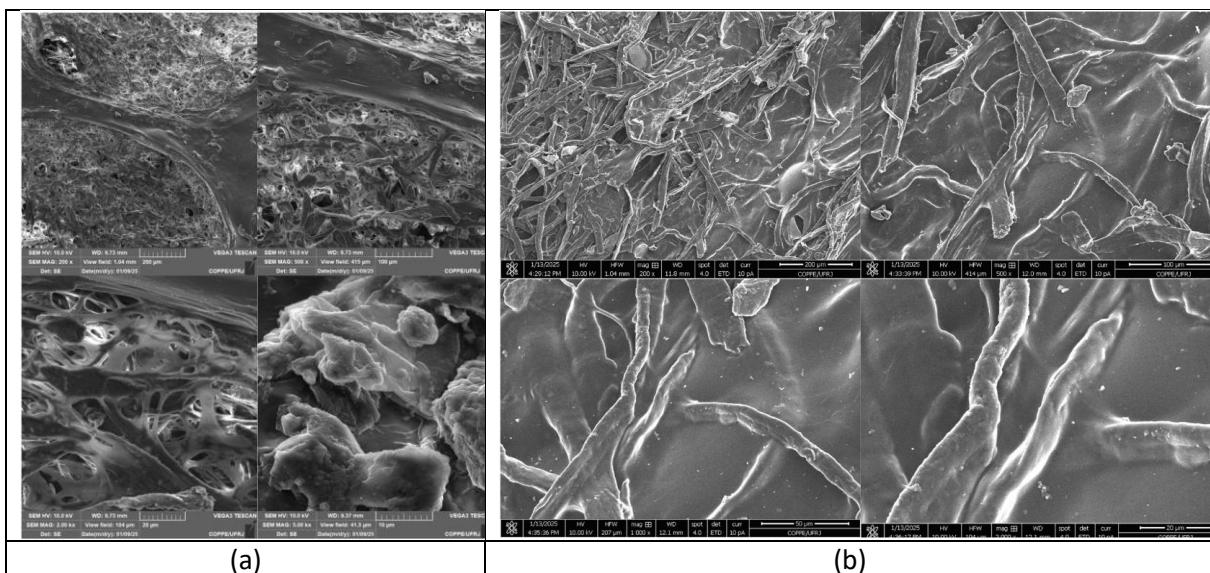
(a,b,c,d) quitosana; (e,f,g,h) celulose; (i,j,k,l) solo.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

O solo analisado, conforme apresentado pela Figura 24 (j,h), mostra partículas de diferentes tamanhos e formas. Como pode ser visto nas imagens, o solo tem uma alta densidade de microporos, o que aumenta sua capacidade de reter soluções e emulsões ricas em quitosana. As imagens ampliadas (Figura 24 (i,j)) mostram a presença de rachaduras e microporos interconectados. Essas estruturas são essenciais para a ancoragem dos filmes de quitosana e celulose. Os solos argilosos, devido à sua maior densidade de microporos, são mais capazes de reter os compostos encapsulados e liberá-los gradualmente (Freitas *et al.*, 2021).

### 5.6.2 Análise morfológica dos filmes derivados das emulsões contendo eugenol

As morfologias dos filmes originados das emulsões de quitosana, celulose e eugenol, variam de acordo com as proporções de cada componente. Os filmes das emulsões que contêm uma proporção maior de quitosana (E-Qui-Cel\_10\_E e E-Qui-Cel\_30\_E), Figura 25 (a,b), apresentam uma morfologia mais irregular, como pode ser visto em magnitudes menores, o que está em concordância com os testes reológicos que indicam menor viscosidade nesses sistemas, facilitando a difusão do eugenol (Zhou *et al.*, 2023). Essa irregularidade reflete a proporção predominante de quitosana, que resulta em maior porosidade, mas afeta a uniformidade e a estabilidade mecânica. Em magnitudes mais altas, é observado poros mais pronunciados e interconectados, mais evidente na Figura 25(a), o que pode ocasionar em uma menor taxa de encapsulamento do eugenol, tornando essas formulações mais adequadas para aplicações em que se deseja a liberação rápida do ingrediente ativo, conforme evidenciado pelos espectros UV-Vis, que demonstraram liberação acelerada de eugenol nesses sistemas (Azimi *et al.*, 2024).

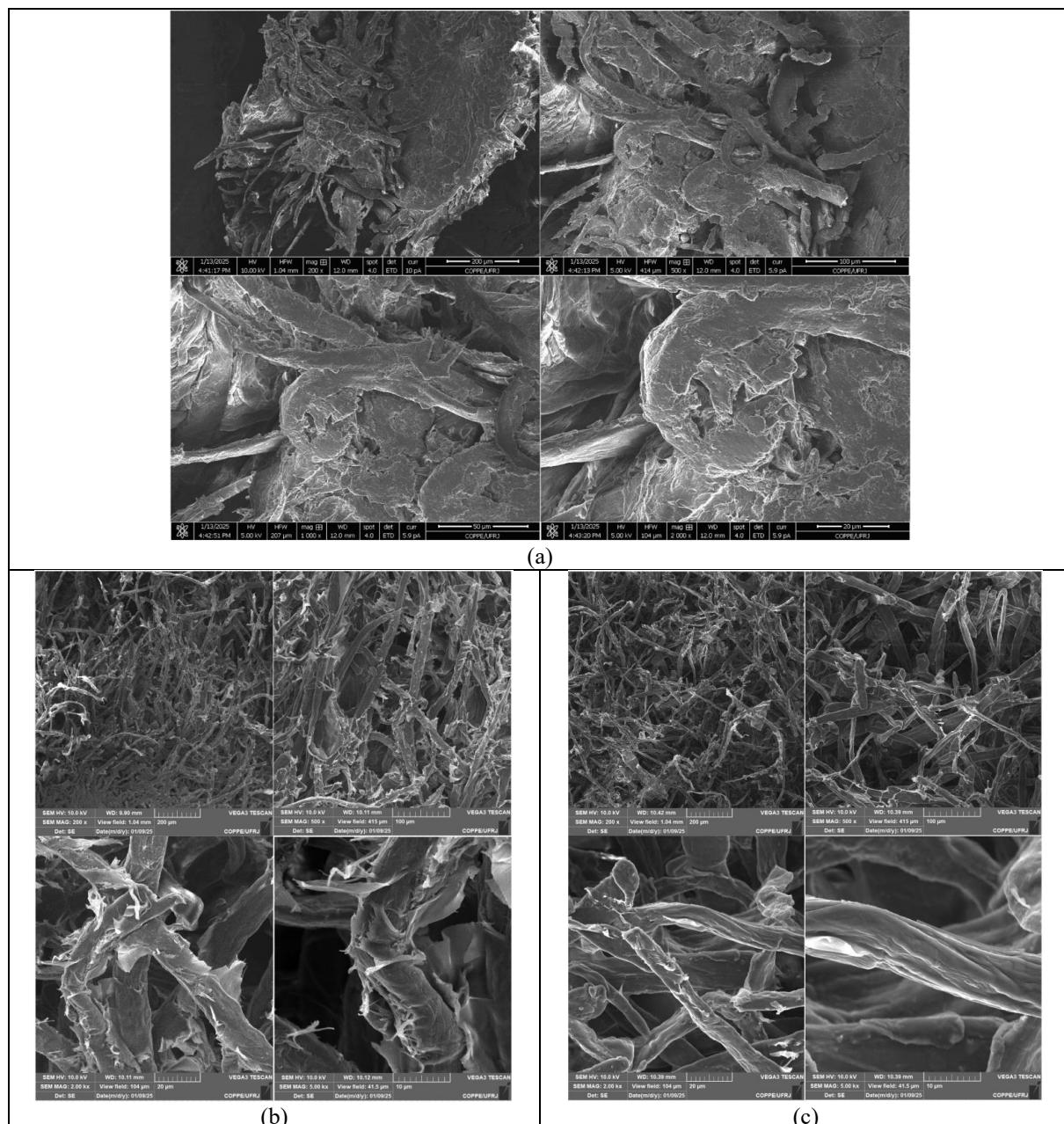


**Figura 25:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme derivado das emulsões. (a) E-Qui-Cel\_10\_E; (b) E-Qui-Cel\_30\_E.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

A Figura 26 (a) apresenta a imagem de MEV do filme originado da emulsão E-Qui-Cel\_50\_E. Em magnitudes mais baixas, a matriz tem uma alta porosidade, o que favorece a interação com as partículas do solo. As imagens de amplitudes mais altas revelam a matriz tridimensional de quitosana e celulose, o que evidencia boa miscibilidade entre os polímeros, o que pode levar a uma maior eficiência na retenção e liberação gradual do eugenol, como foi indicado pela menor taxa de difusão no UV-vis. Essa formulação tende a ser adequada para uso em solos heterogêneos devido à sua capacidade de se adaptar a diferentes condições físicas e químicas, devido ao equilíbrio entre as propriedades de encapsulamento e a estabilidade

mecânica, conforme evidenciado pelos espectros de FTIR, que mostraram interações estáveis entre os biopolímeros e o óleo essencial (Gonçalves *et al.*, 2024).



**Figura 26:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme derivado das emulsões.

(a) E-Qui-Cel\_50\_E; (b) E-Qui-Cel\_70\_E; (c) E-Qui-Cel\_90\_E.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Para os filmes da emulsão E-Qui-Cel\_70\_E, as imagens de MEV (Figura 26(b)), com amplitudes menores mostram uma relação mais equilibrada, o que se deve a porcentagem de quitosana na formulação. Em amplitudes mais elevadas, é observado películas de quitosana envoltas nas fibras de celulose. É notado uma maior densidade de poros, o que indica que pode ocorrer uma distribuição mais uniforme do eugenol na matriz, resultando em melhor retenção

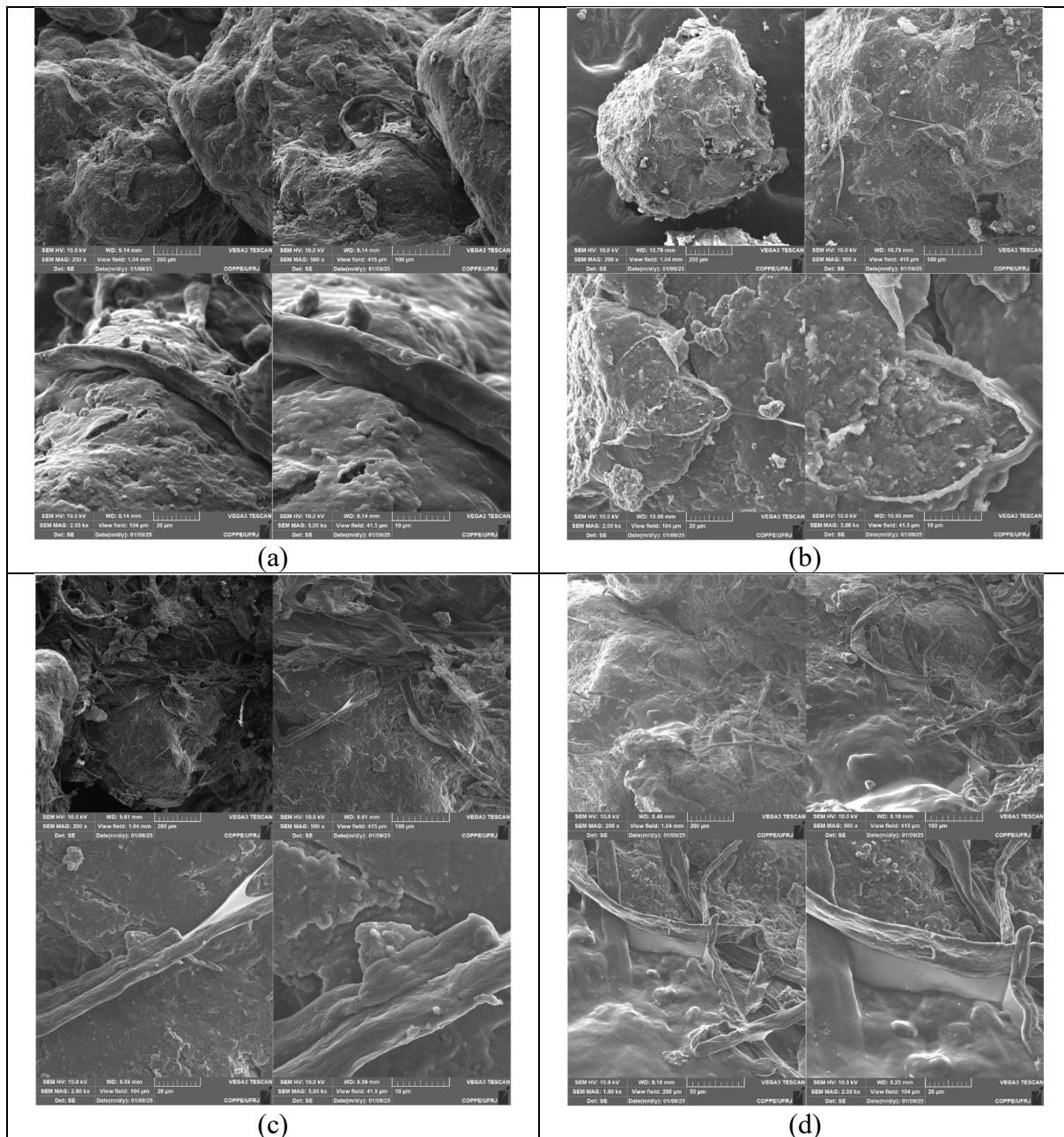
do eugenol, ou seja, um mais alto índice de encapsulação. Essa formulação é eficiente para solos argilosos, onde o encapsulamento eficaz contribui para o controle prolongado de compostos bioativos. Em filmes da emulsão E-Qui-Cel\_90\_E, as imagens de MEV (Figura 26 (c)) com ampliação mais baixa mostram uma superfície com fibras e homogênea, com baixa quantidade de películas de quitosana envolvendo as fibras, o que reflete a predominância da celulose. Essa matriz apresenta baixa porosidade e alta rigidez, o que pode reduzir a retenção de eugenol. Em uma ampliação maior, os microcanais observados são escassos, sugerindo que o eugenol pode ser encapsulado principalmente por interações físicas. Esses resultados de MEV corroboram com os espectros de FTIR dessas formulações, pois revelaram interações fracas entre os biopolímeros e o eugenol, o que sugere instabilidade química. Além disso, através das medições reológicas, pode-se observar que apesar da maior viscosidade inicial, essas formulações apresentam redução da estabilidade mecânica ao longo do tempo, resultando em separação de fase dispersa e na menor eficiência de encapsulação do bioativo (Gonçalves *et al.*, 2024).

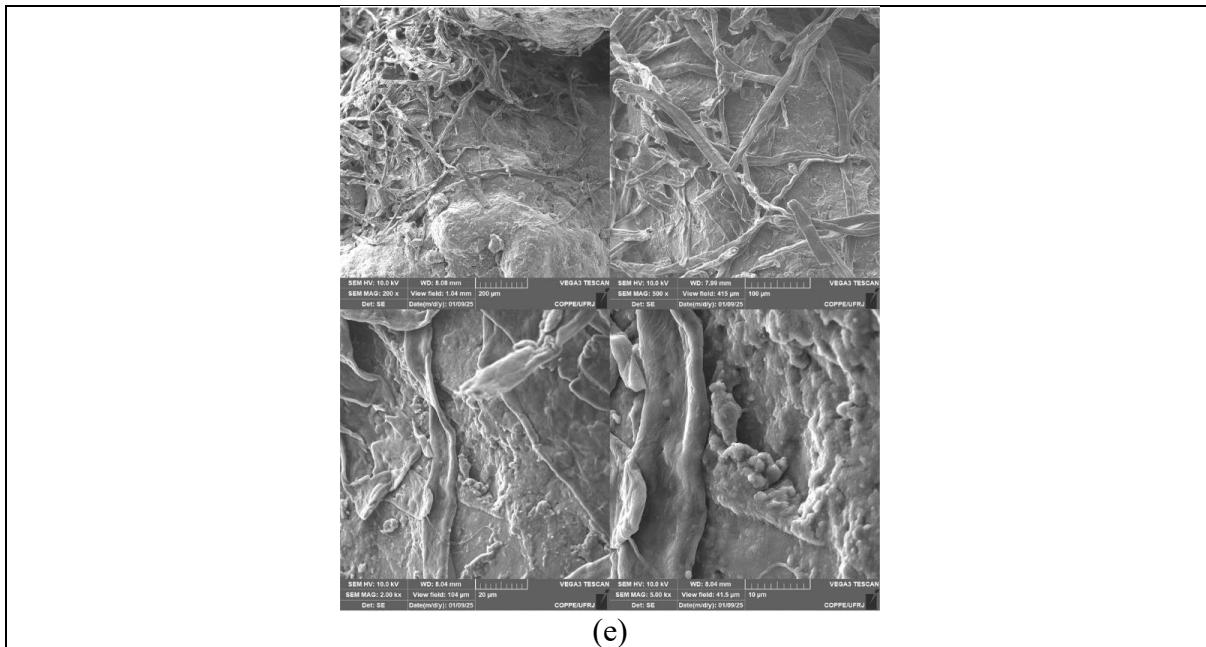
### 5.6.3 Análise morfológica das emulsões sobre o solo

A interação das emulsões de quitosana, celulose e eugenol (E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E e E-Qui-Cel\_90\_E) com o solo é amplamente influenciada pela composição da matriz polimérica e pela natureza do substrato em que são aplicados. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisadas em diferentes ampliações, revelam detalhes morfológicos que explicam a adesão, a penetração e a eficiência funcional dessas emulsões no ambiente agrícola.

Ao analisar a imagem de MEV da emulsão E-Qui-Cel\_10\_E sobre o solo (Figura 27 (a)), é observado poucas películas da emulsão sobre a superfície do solo. A emulsão com maior proporção de quitosana tem a superfície mais rugosa e menos uniforme de todas as emulsões estudadas. Essa maior rugosidade melhora a penetração nos microporos do solo, mas a baixa uniformidade dificulta a adesão e a formação de um revestimento coeso em solos argilosos. Em ampliações maiores, a matriz do filme tem uma alta densidade de poros, mas uma distribuição desigual. Com isso, o eugenol encapsulado parece estar distribuído de forma desigual, acarretando em sua rápida volatização, esse comportamento é justificado pelos espectros de FTIR, que indicaram interações menos intensas entre a quitosana e a celulose, resultando em uma menor estabilidade química da emulsão. Além disso, os testes de centrifugação mostraram que essa formulação apresentava menos separação de fases, demonstrando maior estabilidade coloidal, em conformidade aos resultados obtidos pelo potencial zeta (-110mV), indicando alta

repulsão eletrostática. Do ponto de vista reológico, essa emulsão apresentou uma viscosidade menor, favorecendo sua dispersão no solo, mas reduzindo sua capacidade de formar uma matriz coesa e durável, ou seja, a alta porosidade torna o filme menos estável mecanicamente, principalmente em solos expostos a alta umidade.





**Figura 27:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das emulsões depositadas sobre o solo. (a) E-Qui-Cel\_10\_E; (b) E-Qui-Cel\_30\_E; (c) E-Qui-Cel\_50\_E; (d) E-Qui-Cel\_70\_E; (e) E-Qui-Cel\_90\_E;

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Em relação as imagens de MEV da emulsão E-Qui-Cel\_30\_E sobre o solo (Figura 27 (b)), pode ser observado nas imagens de baixa ampliação a superfície do filme mais áspera e irregular, isso em decorrência a maior quantidade de quitosana na formulação da emulsão, sobre a superfície do solo. Essa propriedade da emulsão pode reduzir sua adesão em solos argilosos. Em ampliações maiores, é evidenciado os poros do filme criado sobre a superfície do solo, onde são mais proeminentes e são amplamente interconectados. Essa morfologia acarreta o aumento da taxa de volatização de eugenol, o que pode ser benéfico para aplicações em que é necessária a liberação rápida de compostos bioativos. No entanto, a maior porosidade também reduz a estabilidade mecânica do filme, especialmente em solos úmidos. Esse comportamento para as duas emulsões (E-Qui-Cel\_10\_E e E-Qui-Cel\_30\_E) corroboram com os resultados obtidos no FTIR, onde detectou-se a maior presença de grupos hidroxila da celulose, o que pode contribuir para uma menor interação química entre os biopolímeros, como consequência diminuindo a viscosidade sob cisalhamento, mas ainda possuindo boa estabilidade coloidal como apresentado pelo potencial zeta.

A imagem de MEV para a emulsão E-Qui-Cel\_50\_E, representada pela Figura 27 (c), mostra que em baixa ampliação, o filme apresenta uma textura porosa equilibrada e boa adequação à superfície heterogênea do solo. Essa característica permite uma adesão uniforme em solos argilosos, garantindo um desempenho consistente. As ampliações de alta resolução mostram uma matriz tridimensional bem definida de poros interconectados. Essa estrutura pode

promover a retenção do eugenol e a liberação gradual no solo, maximizando a eficácia do filme como um sistema de encapsulamento. A interação química entre a quitosana e a celulose é claramente visível na morfologia do filme, garantindo estabilidade mecânica e maior resistência ao estresse ambiental. Esses resultados reforçam os resultados obtidos por FTIR, onde pode-se observar interações químicas mais estáveis entre a quitosana e a celulose.

A análise morfológica da emulsão E-Qui-Cel\_70\_E sobre o solo está representada na Figura 27 (d). Neste caso, é observado que a redução de quitosana uniformiza a matriz e mantém rigidez suficiente para garantir a adesão em solos argilosos. Em magnitudes maiores de imagem, o filme tem uma distribuição mais uniforme de poros interconectados, este fator pode melhorar a retenção/encapsulação e a liberação controlada do eugenol, tornando essa formulação mais versátil para diferentes tipos de solo. A sinergia entre a quitosana e a celulose, conforme demonstrado pelas interações químicas representadas por FTIR, garante a estabilidade mecânica do filme (viscosidade elevada), enquanto sua rugosidade, ainda presente, melhora a interação com microporos e rachaduras no substrato.

Para a emulsão E-Qui-Cel\_90\_E sobre o solo, as imagens de MEV (Figura 27 (e)), em amplitudes menores mostram uma superfície homogênea e bem organizada, com boa adesão do filme à superfície do solo. Essa uniformidade se deve ao maior teor celulose, que forma um revestimento estável e resistente, fator que corrobora com os dados obtidos pelo elevado valor positivo do potencial zeta. No entanto, devido ao seu baixo teor de quitosana, o filme é menos capaz de penetrar nos microporos do solo, limitando sua interação com solo. As imagens com magnitudes maiores revelam uma baixa densidade de poros na matriz do filme, indicando que o encapsulamento do eugenol pode ocorrer, principalmente, por interação física, o que valida os dados obtidos por FTIR que indicou menor interação química entre os biopolímeros. Em solos argilosos, essa formulação é caracterizada por sua estabilidade de superfície, mas sua capacidade de liberação controlada é moderada devido à falta de flexibilidade e à considerável rugosidade.

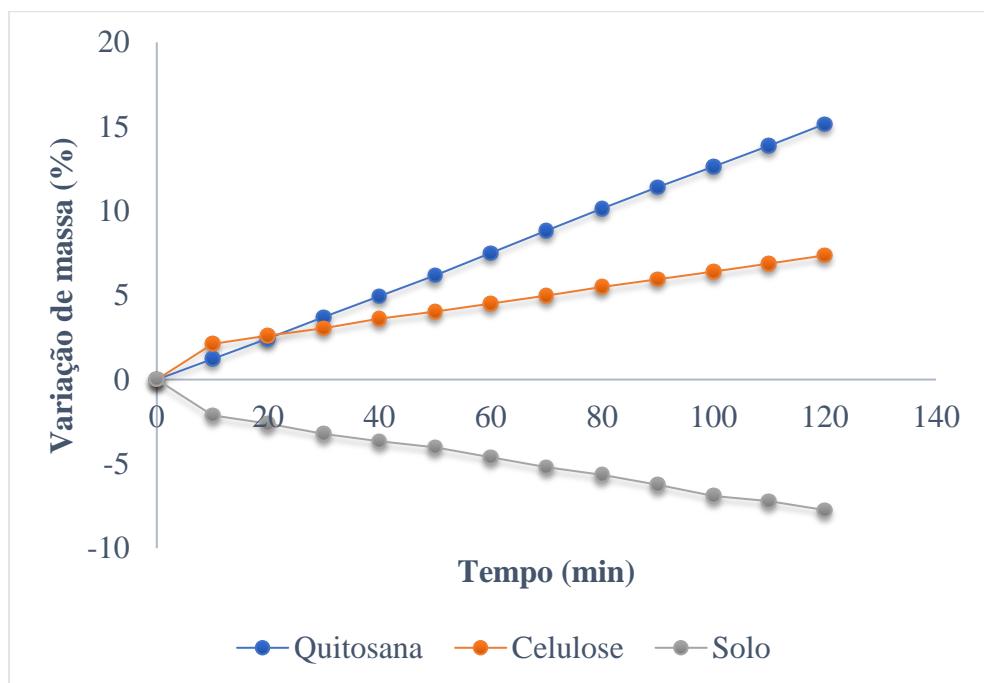
As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que a morfologia dos materiais estudados é um fator crucial para suas propriedades funcionais, especialmente no que corresponde a interação com o solo. A combinação de quitosana e celulose em uma proporção equilibrada (50:50) apresenta o melhor desempenho geral, pois as imagens mostram uma matriz tridimensional bem estruturada com poros interconectados que maximizam a retenção do eugenol, ou seja, reduzem sua volatização, e aumentam o tempo de liberação do bioativo no substrato agrícola. Em relação as imagens de MEV das emulsões aplicadas ao solo mostram que a composição e a morfologia das matrizes influenciam diretamente sua interação

com o substrato. As emulsões com alto teor de quitosana, como as proporções E-Qui-Cel\_10\_E e E-Qui-Cel\_30\_E, apresentam maior rugosidade e porosidade. Por outro lado, as formulações com maior porcentagem de celulose, como as proporções E-Qui-Cel\_70\_E e E-Qui-Cel\_90\_E, têm uma superfície mais homogênea e aderente, o que as torna mais adequadas para solos argilosos, que têm maior densidade de microporos e maior capacidade de ancoragem de filmes.

## 5.7 Análise gravimétrica

### 5.7.1 Estudo da retenção do Eugenol nos biopolímeros quitosana, celulose e eugenol em fase sólida

Para analisar o comportamento do eugenol em quitosana, celulose e solo, foi realizada uma análise gravimétrica. O experimento de retenção de eugenol em quitosana, celulose e solo foi realizado em triplicata. As amostras foram pesadas antes e depois da adição de 0,5 mL de eugenol e colocadas em um forno a 25°C por 120 min. A massa foi monitorada a cada 10 minutos para avaliar a perda de eugenol e a estabilização da adsorção pelos materiais. Posteriormente, foi calculado variação de massa (em porcentagem) da média das massas, já que o experimento foi realizado em triplicata. O resultado está representado na Figura 28.



**Figura 28:** Variação de massa da quitosana, celulose e solo ao adicionar eugenol.  
**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Pode-se observar que a quitosana apresenta a maior retenção de eugenol ao longo do experimento, atingindo um aumento de massa de 15,15% aos 120 min. Esse comportamento

reflete a alta afinidade do eugenol pela quitosana, atribuída à presença de grupos amina protonados, que formam interações eletrostáticas, hidrofóbicas e de ligação de hidrogênio com o composto, conforme descrito por Seenivasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022. Além disso, a estrutura porosa da quitosana facilita a difusão do eugenol na matriz, o que promove absorção contínua e eficiente (Santos *et al.*, 2023 apud Cianca *et al.*, 2020). Os dados de potencial zeta corroboram essa observação, indicando que a quitosana apresenta valores elevados de carga positiva, favorecendo interações com o eugenol, que possui caráter hidrofóbico (Periyasamy *et al.*, 2021). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou que a superfície porosa da quitosana favorece a adsorção do eugenol, enquanto a reologia das emulsões também reflete essa interação, pois amostras com maior teor de quitosana apresentaram maior viscosidade e menor fluidez, características típicas de sistemas com maior retenção de compostos hidrofóbicos (Giraldo *et al.*, 2023). O aumento progressivo da massa da quitosana ao longo do tempo, mesmo considerando a volatilidade do eugenol, indica que a quitosana tem uma alta capacidade de adsorção de água. Este fenômeno está relacionado à predominância dos grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade dessas ligações gera sítios de alta polaridade, favorecendo o rearranjo de moléculas de água ao seu redor (Basumatary *et al.*, 2023). Essa característica pode ser explorada em aplicações que exigem alta retenção de compostos bioativos, como sistemas de liberação controlada ou processos de purificação. A eficiência observada também pode ser atribuída à sua capacidade de estabelecer interações químicas específicas e à estabilidade estrutural do material, o que corrobora os estudos de Santos *et al.*, 2023 sobre a síntese e caracterização de biofilme de quitosana associado ao extrato de *Cinnamomum zeylanicum*.

Em contraste, a celulose exibe uma retenção de eugenol menos pronunciada do que a quitosana, mas ainda significativo. Em 120 minutos, a celulose obteve um aumento de massa de 7,37%. Isso pode ser explicado pela menor disponibilidade de grupos funcionais reativos na celulose para interagir com o eugenol. A análise de FTIR reforça essa hipótese, pois não foram observadas interações químicas significativas entre o eugenol e a celulose, sugerindo que a retenção ocorre predominantemente por interação física (Barhoum *et al.*, 2020). Esse comportamento reflete as interações de ligação de hidrogênio estabelecidas entre os grupos hidroxila da celulose e as moléculas de eugenol (Albuquerque, 2019 apud Esa *et al.*, 2014). No entanto, a ausência de cargas positivas em sua estrutura limita a intensidade dessas interações, reduzindo a eficiência geral de absorção tanto de eugenol quanto de água originada da umidade do ar. Apesar disso, a celulose mostra estabilidade ao longo do tempo, com aumento constante

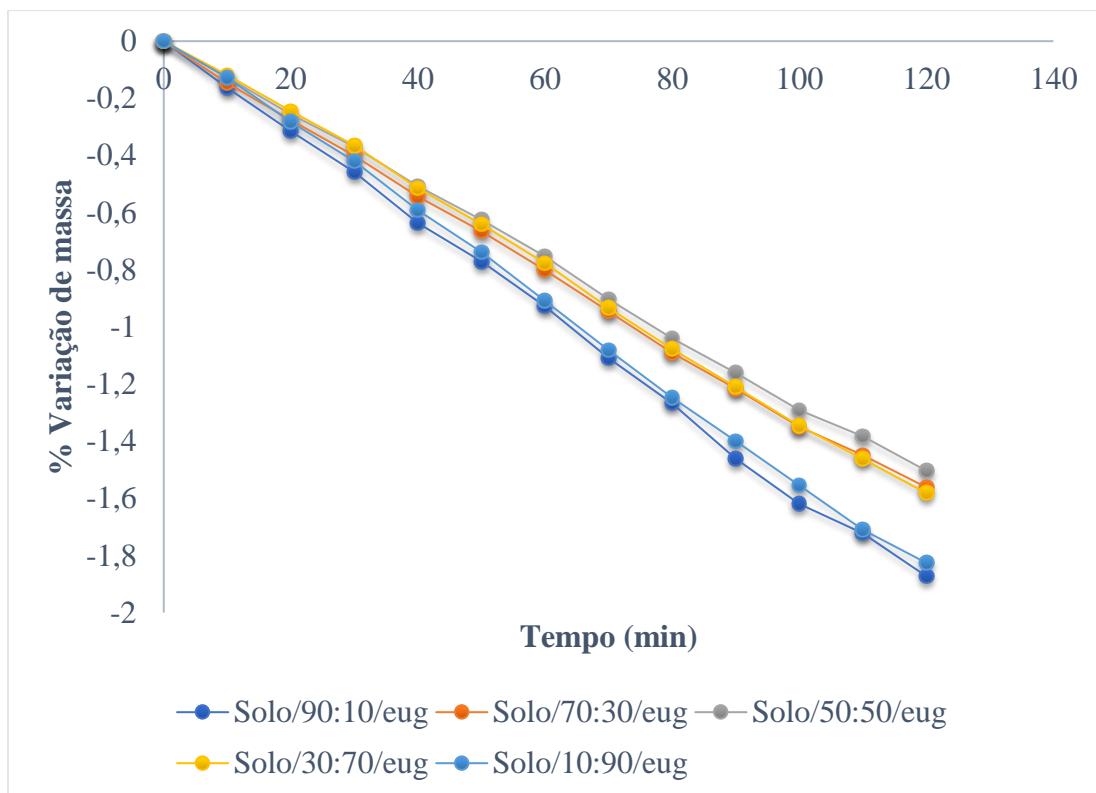
de sua massa. Sua estrutura fibrilar permite absorção moderada e constante, tornando-a uma opção viável para aplicações onde se deseja adsorção menos agressiva e mais controlada.

O solo apresenta menor retenção de eugenol, após 120 minutos houve um decaimento de massa em -7,74%. Esse comportamento pode ser explicado por uma combinação de fatores. Com base nos estudos de Freitas *et al.*, 2021, pode-se dizer que o solo, por ser uma matriz heterogênea composta por materiais orgânicos e inorgânicos, apresenta baixa afinidade química pelo eugenol. Além disso, a volatilização do composto ao longo do tempo contribui significativamente para a redução de massa. A estrutura do solo, embora possa oferecer alguns sítios de absorção, é menos favorável à retenção de compostos orgânicos hidrofóbicos como o eugenol, especialmente em comparação com matrizes mais estruturadas como a quitosana e a celulose (Guía-García *et al.*, 2022), a análise de MEV mostrou que a baixa porosidade do solo e sua composição mineral limitam a adsorção do eugenol, resultando em uma retenção inferior (Riseh *et al.*, 2024). Esses resultados confirmam que o solo tem uma capacidade limitada de absorver eugenol e é mais propenso a perder o composto ao longo do tempo.

Os resultados mostram que a quitosana é o material mais eficiente para absorção de eugenol, com aumento constante de massa ao longo de 120 minutos. Sua estrutura química e física favorece a retenção do composto, tornando-o o material mais promissor entre os avaliados. A celulose, embora menos eficiente que a quitosana, também apresenta boa capacidade de absorção, com aumento constante e moderado de massa. Por outro lado, o solo apresenta o pior desempenho, com diminuição de massa ao longo do tempo, atribuída à volatilização do eugenol e à baixa afinidade química do composto com a matriz do solo.

### **5.7.2 Estudo da retenção das emulsões contendo eugenol em solo**

Para analisar o comportamento das emulsões em diferentes proporções de quitosana e celulose (E-Qui-Cel\_10\_E, E-Qui-Cel\_30\_E, E-Qui-Cel\_50\_E, E-Qui-Cel\_70\_E, E-Qui-Cel\_90\_E) contendo eugenol em contato com o solo, foi realizada uma análise gravimétrica. O experimento de retenção das emulsões contendo eugenol em contato com o solo foi realizado em triplicata. As amostras foram pesadas antes e depois da adição de 0,5 mL de eugenol e colocadas em um forno a 25°C por 120 min. A massa foi monitorada a cada 10 minutos para avaliar a perda de eugenol e a estabilização da adsorção pelos materiais. Posteriormente, foi calculado variação de massa (em porcentagem) da média das massas, já que o experimento foi realizado em triplicata. O resultado está representado na Figura 29.



**Figura 29:** Variação de massa do solo ao adicionar as emulsões contendo eugenol.

**Fonte:** Próprio autor, 2025.

Ao analisar a Figura 29, é observado que na composição E-Qui-Cel\_10\_E em solo, há uma tendência progressiva decrescente na massa ao longo dos 120 min, obtendo uma variação de massa de aproximadamente -1,88% no final do experimento, esse comportamento pode ser atribuído à maior quantidade de quitosana, que promove interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio com o eugenol, reduzindo sua volatilização inicial (Silva *et al.*, 2016).

Essa retenção inicial foi corroborada pela análise do potencial zeta, que apresentou valores mais negativos para essa formulação (-110 mV), indicando maior repulsão eletrostática e estabilidade coloidal (Lopes, 2023). Em até 60 minutos a perda de massa é relativamente moderada em relação as demais amostras. Porém, a partir dos 70 minutos, a variação de perda de massa acelera gradativamente, sugerindo que a volatilização do eugenol e a degradação da emulsão começam a se tornar predominantes.

No caso da composição E-Qui-Cel\_30\_E, apresenta perda de massa intermediária ao longo da análise, atingindo -1,56% aos 120 minutos, comportamento que pode ser explicado pela análise de UV-vis, onde revelou interações moderadas entre o eugenol e os biopolímeros. Para a amostra E-Qui-Cel\_50\_E, inicialmente apresenta comportamento estável, ou seja, a massa da emulsão foi mantida ao longo do tempo sem variações iniciais significativas, indicando que a estrutura do sistema foi capaz de retardar a liberação do eugenol, com perda moderada de massa que se acentua a partir dos 80 minutos, chegando a -1,50% em 120 minutos,

esse resultado se deve ao equilíbrio estrutural entre a quitosana e a celulose, confirmado pelos espectros de FTIR, que indicaram a formação de ligações de hidrogênio adicionais que contribuem para retardar a liberação do bioativo (Zhou *et al.*, 2023). Em relação a composição E-Qui-Cel\_70\_E, a perda de massa é moderada durante todo o experimento atingindo -1,58% em 120 min. A amostra E-Qui-Cel\_90\_E apresenta maior perda de massa inicial e mantém o padrão até 120 min, quando atinge -1,83%, isso pode ser atribuído à menor quantidade de quitosana e à predominância de celulose, que não forma interações tão estáveis com o (bioativo) eugenol (Gonçalves *et al.*, 2024). A análise reológica mostrou que essa formulação tem menor viscosidade e maior taxa de cisalhamento, favorecendo a difusão e a liberação do composto no solo.

O comportamento observado durante todo o experimento pode ser devido ao resultado de processos de degradação e interações estruturais específicas entre os componentes da matriz, com cada fator contribuindo para os padrões observados de perda de massa. A variação de massa ao longo do tempo reflete um processo de degradação progressiva que é influenciado principalmente pela composição relativa da quitosana e da celulose. A amostra com maior proporção em celulose, como E-Qui-Cel\_90\_E, apresenta uma perda de massa maior na fase inicial devido à alta biodegradabilidade da celulose. A celulose é rapidamente degradada por microrganismos no solo, que usam enzimas denominadas celulases para hidrolisar as cadeias de polímeros (Rocha, 2023), resultando no enfraquecimento estrutural da matriz. Além disso, a alta afinidade da celulose pela água pode facilitar a lixiviação de compostos solúveis, contribuindo para a perda de massa observada.

Por outro lado, as amostras com maior teor de quitosana, como a E-Qui-Cel\_10\_E, tem maior estabilidade inicial, pois a quitosana é menos suscetível à degradação microbiana devido à sua baixa solubilidade em pH acima de 6 (o solo argiloso possui pH de 6,06) e à sua resistência estrutural à ação enzimática (Seenuvasan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2022). No entanto, com o passar do tempo, até mesmo as amostras com maior índice de quitosana em sua formulação começam a apresentar taxas de degradação aceleradas, evidenciando a maior perda de massa após 120 minutos. Baseando nos estudos de Rocha, 2023, esse comportamento pode ser atribuído a microrganismos que tendem a entrar e acoplar às paredes do filme criado pela emulsão, gerando um desgaste cumulativo da matriz estrutural (Barhoum *et al.*, 2020; Riseh *et al.*, 2024).

A interação estrutural entre a quitosana e a celulose também desempenha um papel decisivo nesse comportamento. Com uma proporção equilibrada, como E-Qui-Cel\_50\_E, a estabilidade inicial é maior devido ao reforço estrutural mútuo entre os dois componentes, o

que retarda a degradação nos estágios iniciais do experimento. Por outro lado, as amostras dominadas por um único componente, como E-Qui-Cel\_10\_E ou E-Qui-Cel\_90\_E, apresentam um comportamento extremo, ou seja, quitosana proporciona estabilidade inicial, enquanto a celulose promove uma degradação (perda de massa das amostras ao longo do tempo) mais rápida.

Em relação ao eugenol, sua presença afeta a matriz estrutural devido às suas propriedades hidrofóbicas e antioxidantes (Guía-García *et al.*, 2022). O eugenol pode retardar a oxidação dos componentes da matriz e impedir a penetração de água em determinadas áreas, o que contribui para um efeito de estabilização parcial, especialmente na fase inicial. No entanto, sua lixiviação para o solo é inevitável e ocorre de forma semelhante nas diferentes formulações das emulsões. Por esse motivo, a influência diferencial do eugenol é menos pronunciada ao longo do experimento e o perfil de degradação é dominado pelas interações entre a quitosana e a celulose.

Assim, os resultados mostram que a estabilidade das amostras é fortemente influenciada pela proporção entre quitosana e celulose, enquanto o eugenol atua como um modulador secundário.

### **5.7.3 Comparativo Análise gravimétrica**

Os estudos desenvolvidos analisam o comportamento de retenção do eugenol em diferentes configurações experimentais. No experimento em fase sólida, a retenção de eugenol foi avaliada em materiais isolados, como quitosana, celulose e solo. Por outro lado, no estudo de emulsão, foi investigado o comportamento de misturas compostas por diferentes proporções de quitosana e celulose em contato com o solo. Ambos os experimentos usaram análise gravimétrica para monitorar as alterações de massa durante 120 minutos.

No contexto da fase sólida, a quitosana demonstrou ser o material mais eficaz para reter o eugenol, registrando um aumento de massa de 15,15%. Esse desempenho foi atribuído às interações eletrostáticas, hidrofóbicas e de ligação de hidrogênio mediadas pelos grupos amino da quitosana (Saberí Ríseh *et al.*, 2023; Seenivasan *et al.*, 2020). Além disso, conforme Jampílek & Král'ová, 2019, sua estrutura porosa favoreceu a difusão e a absorção contínua do composto. A celulose, por outro lado, teve uma capacidade de retenção menor, com um aumento de massa de 7,37%, devido à ausência de cargas positivas que limitam as interações com o eugenol, embora a ligação de hidrogênio tenha contribuído parcialmente (Pascual & Martín, 2019; Seddiqi *et al.*, 2021). O solo, entretanto, apresentou o pior desempenho, com uma perda

de massa de -7,74%, atribuída à baixa afinidade química pelo eugenol e à alta volatilização do composto (Guía-García *et al.*, 2022).

No estudo das emulsões, a estabilidade das misturas variou em função da proporção de quitosana para celulose. A emulsão contendo a maior proporção de quitosana (E-Qui-Cel\_10\_E) apresentou a maior estabilidade inicial, com uma perda de massa de apenas -1,88% após 120 minutos. Em contrapartida, a emulsão rica em celulose (E-Qui-Cel\_90\_E) apresentou a maior perda de massa inicial, chegando a -1,83%, devido à rápida biodegradabilidade da celulose no solo. Uma proporção equilibrada, como a emulsão E-Qui-Cel\_50\_E, apresentou maior estabilidade inicial, retardando o processo de degradação e demonstrando o reforço estrutural mútuo entre os biopolímeros.

A quitosana apresentou alta estabilidade estrutural e afinidade com o eugenol em ambos os estudos, demonstrando ser menos suscetível à degradação em solos de pH neutro. Entretanto, mesmo as emulsões ricas em quitosana sofreram degradação acelerada sob a ação de microrganismos após algum tempo (Chen & Song, 2021). A celulose, embora mais biodegradável, contribuiu para a instabilidade das emulsões quando presente em altas proporções. O eugenol, apesar de ser um estabilizador parcial devido às suas propriedades hidrofóbicas e antioxidantes, comportou-se de forma semelhante em todos os sistemas, com lixiviação inevitável ao longo do tempo (Freitas *et al.*, 2021a; Guía-García *et al.*, 2022).

Os resultados obtidos destacam o potencial da quitosana como material adsorvente em sistemas de fase sólida e como componente essencial na formulação de emulsões. Sua alta capacidade de retenção de eugenol a torna um material promissor para sistemas de liberação controlada de compostos bioativos. Por outro lado, a combinação de quitosana e celulose permite otimizar a estabilidade e a biodegradabilidade das emulsões, com aplicações em contextos ambientais, como biopesticidas e fertilizantes. A análise comparativa reforça a versatilidade desses biopolímeros, que respondem a diferentes requisitos, desde a retenção eficaz na fase sólida até a liberação modulada em sistemas aplicados no solo.

## 6 CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar um biopesticida inovador baseado em uma emulsão Pickering formulada a partir de quitosana, celulose e óleo essencial de eugenol. As propriedades estruturais, a estabilidade e o mecanismo de encapsulação do bioativo foram estudados para entender sua funcionalidade e relevância para aplicações agrícolas.

A partir da integração dos resultados obtidos, conclui-se que a formulação do biopesticida impacta diretamente sua estabilidade, comportamento reológico e capacidade de encapsulamento. Os testes de centrifugação mostraram que as emulsões eram altamente resistentes à separação de fases, mesmo em condições aceleradas, demonstrando a eficácia da quitosana e da celulose como estabilizadores da interface óleo/água e pode garantir a integridade estrutural do sistema durante o armazenamento e a aplicação agrícola. A espectroscopia UV-Vis demonstrou que o encapsulamento do eugenol reduziu significativamente sua degradação após a exposição à luz, resultando em maior estabilidade.

A análise do potencial zeta mostrou que as formulações com maior teor de quitosana apresentaram valores mais altos, indicando maior repulsão eletrostática entre as partículas e, consequentemente, menor tendência à agregação. O monitoramento do pH mostrou que as emulsões permaneceram relativamente estáveis, ressaltando a integridade das interações entre os biopolímeros e o óleo essencial.

A avaliação reológica mostrou que as emulsões apresentavam comportamento pseudoplástico, característico de sistemas cuja viscosidade diminui sob o efeito do cisalhamento. Essa propriedade é particularmente vantajosa para aplicações agrícolas, pois facilita a dispersão e a adesão ao solo. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) confirmou a presença de interações intermoleculares entre os biopolímeros e o eugenol, principalmente por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, que contribuem para a estabilidade da emulsão.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou diferenças na morfologia da emulsão, mostrando que as formulações com maior teor de quitosana tinham superfícies mais ásperas e porosas, o que favorecia a adesão ao substrato agrícola. Por outro lado, as emulsões com alto teor de celulose formaram filmes mais homogêneos, um aspecto que pode influenciar a liberação da substância bioativa no ambiente. A análise gravimétrica mostrou que a presença de quitosana contribuiu para uma liberação mais controlada do eugenol e reduziu sua volatilização, enquanto as formulações com maior teor de celulose favoreceram uma liberação

mais rápida. Isso ressalta a necessidade de uma proporção equilibrada na formulação para controlar de forma ideal a liberação bioativa.

A integração dos resultados obtidos sugere que a formulação do biopesticida tem um impacto direto em sua estabilidade, comportamento reológico, encapsulação e eficiência de liberação controlada. A combinação estratégica de quitosana e celulose na estabilização da emulsão de Pickering mostrou-se eficaz para o processo de encapsulação do óleo essencial, reduzindo sua volatização e assim, tornando-a uma possível alternativa sustentável e viável aos pesticidas sintéticos convencionais. Estudos futuros devem se concentrar na otimização da proporção entre os biopolímeros, bem como na avaliação da biodegradabilidade do sistema para garantir sua ampla aplicabilidade na agricultura sustentável.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar diferentes proporções de quitosana e celulose, além de testar outras combinações de biopolímeros, visando otimizar a estabilidade e eficiência de encapsulamento do eugenol;
- Incluir outros compostos bioativos ou agentes encapsulantes, além do eugenol, para avaliar seu potencial na formação de emulsões e suas propriedades funcionais;
- Realizar estudos de maior duração sobre a retenção do eugenol no solo, incluindo a variação de fatores ambientais como temperatura, umidade e ph, para entender melhor a dinâmica de liberação e adsorção;
- Testar as emulsões em aplicações práticas, como em sistemas agrícolas, para verificar a eficiência na liberação controlada do eugenol em condições de campo e seus efeitos sobre a saúde do solo e plantas e sua eficiência no combate a nematoídes;
- Explorar técnicas alternativas para a produção das emulsões, como métodos de microencapsulação ou nanotecnologia, que podem fornecer melhorias nas propriedades físicas e funcionais dos sistemas.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C. O., Kala, S., Kryeziu, T. L., & Patrick-Iwuanyanwu, K. C. (2019). Pesticides, history, and classification. Em *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control* (p. 29–42). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>

Ajith, M., Pankaj, Shakil, N. A., Kaushik, P., & Rana, V. S. (2020). Chemical composition and nematicidal activity of essential oils and their major compounds against *Meloidogyne graminicola* (Rice Root-Knot Nematode). *Journal of Essential Oil Research*, 32(6), 526–535. <https://doi.org/10.1080/10412905.2020.1804469>

Albuquerque, R. M. B. de. (2019). *Desenvolvimento de processos ambientais desenvolvimento de uma blenda biodegradável à base de celulose bacteriana (cb) e polihidroxibutirato (phb) para aplicação como embalagem ativa para alimentos*. Universidade Católica de Pernambuco.

Almeida, H. R. O. de. (2020). *Produção de filamentos poliméricos biodegradáveis contendo o fármaco olanzapina para aplicação no tratamento da esquizofrenia*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Almeida, M. L. de. (2019). *Estabilidade de emulsões de água-em-óleo sob ações eletrocisalhantes e campos elétrico e centrífugo*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Alves, T. A., Pinheiro, P. F., Praça-Fontes, M. M., Andrade-Vieira, L. F., Lourenço, M. P., Lage, M. R., Alves, T. A., Cruz, F. A., Carneiro, J. W. M., Ferreira, A., & Soares, T. C. B. (2021). Bioactivity and molecular properties of phenoxyacetic acids derived from eugenol and guaiacol compared to the herbicide 2,4-d. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 93(4). <https://doi.org/10.1590/0001-3765202120191368>

Anand, T., Anbukkarasi, M., Thomas, P. A., & Geraldine, P. (2021). A comparison between plain eugenol and eugenol-loaded chitosan nanoparticles for prevention of in vitro selenite-induced cataractogenesis. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 65. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102696>

Azevedo, S. G. (2021a). *Desenvolvimento, caracterização e estabilidade de um sistema de nanopartículas bicamadas para liberação controlada do óleo essencial da Piper nigrum*. Universidade Federal do Amazonas.

Azimi, M., Soltani, A., Mirzababaei, M., Jaksa, M. B., & Ashwath, N. (2024). Biopolymer stabilization of clayey soil. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2023.12.020>

Bapat, M. S., Singh, H., Shukla, S. K., Singh, P. P., Vo, D. V. N., Yadav, A., Goyal, A., Sharma, A., & Kumar, D. (2022). Evaluating green silver nanoparticles as prospective biopesticides: An environmental standpoint. *Chemosphere*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131761>

Barhoum, A., Jeevanandam, J., Rastogi, A., Samyn, P., Boluk, Y., Dufresne, A., Danquah, M. K., & Bechelany, M. (2020). Plant celluloses, hemicelluloses, lignins, and volatile oils for the synthesis of nanoparticles and nanostructured materials. Em *Nanoscale* (Vol. 12, Número 45, p. 22845–22890). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0nr04795c>

Barranco, L. M. D. (2018). *Nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amônio e polímeros aniônicos para estabilização de emulsões Pickering contendo repelente de insetos*.

Basumatary, I. B., Mukherjee, A., & Kumar, S. (2023). Chitosan-based composite films containing eugenol nanoemulsion, ZnO nanoparticles and Aloe vera gel for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124826>

Beltrán, C. A., Montero-Montero, J. C., Valdés-Restrepo, M. P., & Guevara-Guerrero, B. (2022). Encapsulação de compostos bioativos por emulsão Pickering: revisão. *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, 10(1), 1–12. <https://doi.org/10.23850/24220582.5005>

Bernhardt Corrêa, O., & Melo, A. R. (2023). *CRAVO-DA-ÍNDIA (Syzygium aromaticum)* (Número 2).

Bratovcic, A., Hikal, W. M., Mehdizadeh, M., Al Ahl, H. A. H. S., Omidi, A., Adetunji, C. O., Omorefosa, O. O., & Bera, A. (2023). Application of Nanotechnology in Agroecosystems: Nanoparticles for Improving Agricultural Production. *Reviews in Agricultural Science*, 11, 291–309. [https://doi.org/10.7831/ras.11.0\\_291](https://doi.org/10.7831/ras.11.0_291)

Cândido, G. A. G., Dos Santos, Z. M., Lucena, I. L., & De Melo, K. C. (2024). *Influência da força iônica sobre o comportamento reológico de soluções de quitosana sob a ação de diferentes sais inorgânicos (NaCl, MgCl<sub>2</sub> e AlCl<sub>3</sub>)*.

Catani, L., Grassi, E., Cocozza di Montanara, A., Guidi, L., Sandulli, R., Manachini, B., & Semprucci, F. (2022). Essential oils and their applications in agriculture and agricultural products: A literature analysis through VOSviewer. Em *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* (Vol. 45). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102502>

Chen, J. xiang, & Song, B. an. (2021). Natural nematicidal active compounds: Recent research progress and outlook. Em *Journal of Integrative Agriculture* (Vol. 20, Número 8, p. 2015–2031). Editorial Department of Scientia Agricultura Sinica. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(21\)63617-1](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(21)63617-1)

Cheng, Y. W., Chong, C. C., Lam, M. K., Ayoub, M., Cheng, C. K., Lim, J. W., Yusup, S., Tang, Y., & Bai, J. (2021). Holistic process evaluation of non-conventional palm oil mill effluent (POME) treatment technologies: A conceptual and comparative review. *Journal of Hazardous Materials*, 409. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124964>

Da Silva. (2020). *Composição química e atividade antifúngica do óleo essencial das folhas de Psidium guajava no controle de Sclerotinia sclerotiorum*.

Da Silva, L. C. (2021). *Microcápsulas de óleo de queijo obtidas por coacervação complexa: caracterização, liberação controlada e aplicação em iogurte*.

da Silva Oliveira, M. Z. F., Fernandes, T. S. M., & Carvalho, T. V. (2021). Synthesis and characterization of commercial chitosan beads cross-linked with glutaraldehyde. *Revista Materia*, 26(2). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1261>

Das, S., Singh, V. K., Dwivedy, A. K., Chaudhari, A. K., Deepika, & Dubey, N. K. (2021). Eugenol loaded chitosan nanoemulsion for food protection and inhibition of Aflatoxin B1 synthesizing genes based on molecular docking. *Carbohydrate Polymers*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117339>

Ding, S., Serra, C. A., Vandamme, T. F., Yu, W., & Anton, N. (2019). Double emulsions prepared by two-step emulsification: History, state-of-the-art and perspective. Em *Journal of Controlled Release* (Vol. 295, p. 31–49). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.12.037>

Duarte, P. S. (2020). *Emulsões estabilizadas por cristais líquidos*.

El-Habashy, D. E., Abdel Rasoul, M. A., & Abdelgaleil, S. A. M. (2020). Nematicidal activity of phytochemicals and their potential use for the control of *Meloidogyne javanica* infected eggplant in the greenhouse. *European Journal of Plant Pathology*, 158(2), 381–390. <https://doi.org/10.1007/s10658-020-02079-6>

Ferreira, R. da S., Sousa, M. I. S. de, Aroucha, E. M. M., Santos, F. K. gomes dos, & Leite, R. H. de L. (2024). *Vista do Propriedades de Filmes Mistos de Quitosana, Cera de Abelha e Celulose Microcristalina*.

Fortunati, E., & Balestra, G. M. (2019). Lignocellulosic materials as novel carriers, also at nanoscale, of organic active principles for agri-food applications. Em *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy: Construction, Biomedical, and other Industrial Applications* (p. 161–178). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00009-6>

Franzol, A., & Rezende, M. C. (2015). Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. *Polímeros*, 25, 1–9. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1669>

Freitas, C. A. B. de, Araújo, R. C. S. de, Paz, S. P. A. da, Silva, J. R. de A., Alves, C. N., & Lameira, J. (2021a). Obtenção e caracterização de complexo de inclusão de  $\beta$ -ciclodextrina e eugenol / preparation and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex of eugenol. *Brazilian Journal of Development*, 7(3), 33056–33070. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-838>

Frohlich, P. C., Santos, K. A., Ascari, J., Santos Refati, J. R. dos, Palú, F., Cardozo-Filho, L., & da Silva, E. A. (2023). Antioxidant compounds and eugenol quantification of clove (*Syzygium aromaticum*) leaves extracts obtained by pressurized liquid extraction and supercritical fluid extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, 196. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105865>

Fuentes, C., Verdú, S., Fuentes, A., Ruiz, M. J., & Barat, J. M. (2022). Effects of essential oil components exposure on biological parameters of *Caenorhabditis elegans*. *Food and Chemical Toxicology*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112763>

Gallo, T. C. B. (2019). *Transferência de massa e cinética de liberação de óleo essencial de orégano encapsulado pelos métodos de gelificação iônica e coacervação complexa*. Universidade Estadual Paulista.

Ghirro, L. C. (2020). *Desenvolvimento de emulsões pickering para aplicação alimentar*. <http://hdl.handle.net/10198/23181>

Giraldo, J. D., Garrido-Miranda, K. A., & Schoebitz, M. (2023). Chitin and its derivatives: Functional biopolymers for developing bioproducts for sustainable agriculture—A reality? Em *Carbohydrate Polymers* (Vol. 299). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120196>

Gonçalves, A. C., Conradi Junior, E., Schwantes, D., Braccini, A., Pinheiro, A., & Conradi, G. (2024). Fate of atrazine in soybean (*Glycine max L.*) and corn (*Zea mays L.*) succession in Brazilian subtropical conditions. *Soil and Tillage Research*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.still.2023.105958>

Goodarzi, F., & Zendehboudi, S. (2019). A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1), 281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>

Guía-García, J. L., Charles-Rodríguez, A. V., Reyes-Valdés, M. H., Ramírez-Godina, F., Robledo-Olivo, A., García-Osuna, H. T., Cerqueira, M. A., & Flores-López, M. L. (2022). Micro and nanoencapsulation of bioactive compounds for agri-food applications: A review. *Industrial Crops and Products*, 186. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115198>

Håkansson, A. (2019). The Annual Review of Food Science and Technology is online at food. *Sweden Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, 10, 239–258. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-032818>

Hammoud, Z., Ben Abada, M., Greige-Gerges, H., Elaissari, A., & Mediouni Ben Jemâa, J. (2022). Insecticidal effects of natural products in free and encapsulated forms: an overview. Em *Journal of Natural Pesticide Research* (Vol. 1). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.napere.2022.100007>

Hilliou, C. (2020). *AUTOR Loïc*.

Ho, T. M., Razzaghi, A., Ramachandran, A., & Mikkonen, K. S. (2022). Emulsion characterization via microfluidic devices: A review on interfacial tension and stability to coalescence. Em *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 299). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102541>

Hyder, S., Ul-Nisa, M., Shahzadi, Shahid, H., Gohar, F., Gondal, A. S., Riaz, N., Younas, A., Santos-Villalobos, S. de los, Montoya-Martínez, A. C., Sehar, A., Latif, F., Rizvi, Z. F., & Iqbal, R. (2023). Recent trends and perspectives in the application of metal and metal oxide nanomaterials for sustainable agriculture. Em *Plant Physiology and Biochemistry* (Vol. 202). Elsevier Masson s.r.l. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2023.107960>

Jampílek, J., & Králová, K. (2019). Nanobiopesticides in agriculture: State of the art and future opportunities. Em *Nano-Biopesticides Today and Future Perspectives* (p. 397–447). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815829-6.00018-8>

Jenjob, R., Phakkeeree, T., Seidi, F., Theerasilp, M., & Crespy, D. (2019). Emulsion Techniques for the Production of Pharmacological Nanoparticles. Em *Macromolecular Bioscience* (Vol. 19, Número 6). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/mabi.201900063>

Khursheed, A., Rather, M. A., Jain, V., Wani, A. R., Rasool, S., Nazir, R., Malik, N. A., & Majid, S. A. (2022). Plant based natural products as potential ecofriendly and safer biopesticides: A comprehensive overview of their advantages over conventional pesticides, limitations and regulatory aspects. Em *Microbial Pathogenesis* (Vol. 173). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2022.105854>

Laurindo, L. K., Jónatan Rodrigues da Silva, L., & Kormann, S. (2020). *Capítulo 2. Nematoides*. <https://www.researchgate.net/publication/343290507>

Legrand, G., Baeza, G. P., Peyla, M., Porcar, L., Fernández-de-Alba, C., Manneville, S., & Divoux, T. (2023). *Acid-induced gelation of carboxymethylcellulose solutions*. <http://arxiv.org/abs/2311.06410>

Lengai, G. M. W., Muthomi, J. W., & Mbega, E. R. (2020). Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production. Em *Scientific African* (Vol. 7). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00239>

Li, X., Chen, Y., Xu, J., Lynch, I., Guo, Z., Xie, C., & Zhang, P. (2023). Advanced nanopesticides: Advantage and action mechanisms. Em *Plant Physiology and Biochemistry* (Vol. 203). Elsevier Masson s.r.l. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2023.108051>

Li, Y., Wu, T., Wu, C., Wang, Q., Ma, P., Shao, Y., Yu, H., & Hu, Y. (2020). Eugenol-loaded chitosan emulsion holds the texture of chilled hairtail (: *Trichiurus lepturus*) better:

Mechanism exploration by proteomic analysis. *Food and Function*, 11(9), 7509–7522.  
<https://doi.org/10.1039/d0fo01135e>

Lignani, L. de B., & Brandão, J. L. G. (2022). The dictatorship of agrochemicals: the National Program of Agricultural Defensives and changes in pesticides production and consumption in Brazil, 1975-1985. *Historia, Ciencias, Saude - Manguinhos*, 29(2).  
<https://doi.org/10.1590/S0104-59702022000200003>

Lima, L. R. (2019). *Caracterização e avaliação da atividade biológica de micropartículas de quitosana contendo óleos essenciais*.

Lopes, A. J. F. (2023). *Uso de nanopartículas de lignina de sabugo de milho como estabilizante de emulsão pickering do tipo óleo/água*.  
<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/57156>

Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of Emulsion Polymerization. Em *Biomacromolecules* (Vol. 21, Número 11, p. 4396–4441). American Chemical Society.  
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>

Low, L. E., Siva, S. P., Ho, Y. K., Chan, E. S., & Tey, B. T. (2020). Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. Em *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 277). Elsevier B.V.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102117>

Machado, T. M. (2019). *Estabilização de emulsões concentradas de óleo de laranja com isolado proteico de ervilha*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Macik, M., Gryta, A., & Frąc, M. (2020). Biofertilizers in agriculture: An overview on concepts, strategies and effects on soil microorganisms. Em *Advances in Agronomy* (Vol. 162, p. 31–87). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.02.001>

Maia, J. D. (2019). *Investigação da produção de carreadores biodegradáveis para veicular larvicida natural contra Aedes aegypti*. Universidade Estadual de Campinas.

Marcondelli, L. C. (2022). *Estudo das características reológicas dos fluidos de perfuração de poços de petróleo*.

Maurya, A., Singh, V. K., Das, S., Prasad, J., Kedia, A., Upadhyay, N., Dubey, N. K., & Dwivedy, A. K. (2021). Essential Oil Nanoemulsion as Eco-Friendly and Safe Preservative: Bioefficacy Against Microbial Food Deterioration and Toxin Secretion, Mode of Action, and Future Opportunities. Em *Frontiers in Microbiology* (Vol. 12). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.751062>

Messa, V. R., Torres da Costa, A. C., Kuhn, O. J., & Stroze, C. T. (2020). Nematophagous and endomycorrhizal fungi in the control of *Meloidogyne incognita* in soybean. *Rhizosphere*, 15. <https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2020.100222>

Mudrić, J., Šavikin, K., Ibrić, S., & Đuriš, J. (2019). Double emulsions (W/O/W emulsions): Encapsulation of plant bioactives. *Lekovite sirovine*, 39, 76–83. <https://doi.org/10.5937/leksir1939076m>

Nasiou, E., & Giannakou, I. O. (2020). The potential of eugenol as a nematicidal agent against *Meloidogyne javanica* (Treub) Chitwood. *Journal of Nematology*, 52, 1–10. <https://doi.org/10.21307/JOFNEM-2020-103>

Niu, H., Wang, W., Dou, Z., Chen, X., Chen, X., Chen, H., & Fu, X. (2023). Multiscale combined techniques for evaluating emulsion stability: A critical review. Em *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 311). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102813>

Noronha, V. T. (2022). *Nanocristais de celulose: propriedades antimicrobianas e aplicação em revestimentos anti-incrustação biológica*. Universidade Federal do Ceará.

Oliveira, J., Parisi, M. C. M., Baggio, J. S., Silva, P. P. M., Paviani, B., Spoto, M. H. F., & Gloria, E. M. (2019). Control of *Rhizopus stolonifer* in strawberries by the combination of essential oil with carboxymethylcellulose. *International Journal of Food Microbiology*, 292, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2018.12.014>

Pan, X., Guo, X., Zhai, T., Zhang, D., Rao, W., Cao, F., & Guan, X. (2022). Nanobiopesticides in sustainable agriculture: developments, challenges, and perspectives. Em *Environmental Science: Nano* (Vol. 10, Número 1, p. 41–61). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d2en00605g>

Pascual, A. R., & Martín, M. E. E. (2019). *Cellulose*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.75244>

Pereira, D. B. (2020). *Estudo de filmes de policaprolactona carreados com atorvastatina para potencial aplicação em regeneração tecidual*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Pereira, J. E., Moita, A. S., & Moreira, A. L. N. (2022). The pressing need for green nanofluids: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107940>

Periyasamy, T., Asrafali, S. P., Shanmugam, M., & Kim, S. C. (2021). Development of sustainable and antimicrobial film based on polybenzoxazine and cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 170, 664–673. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.087>

Pinto, L., Bonifacio, M. A., De Giglio, E., Santovito, E., Cometa, S., Bevilacqua, A., & Baruzzi, F. (2021). Biopolymer hybrid materials: Development, characterization, and food packaging applications. Em *Food Packaging and Shelf Life* (Vol. 28). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100676>

Pirzada, T., de Farias, B. V., Mathew, R., Guenther, R. H., Byrd, M. V., Sit, T. L., Pal, L., Opperman, C. H., & Khan, S. A. (2020). Recent advances in biodegradable matrices for active ingredient release in crop protection: Towards attaining sustainability in agriculture. Em *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 48, p. 121–136). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.05.002>

Ravera, F., Dziza, K., Santini, E., Cristofolini, L., & Liggieri, L. (2021). Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. Em *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 288). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>

Reis, T. N. P. dos, Bastos Lima, M. G., Russo Lopes, G., & Meyfroidt, P. (2024). Not all supply chains are created equal: The linkages between soy local trade relations and development outcomes in Brazil. *World Development*, 175. <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2023.106475>

Riseh, R. S., Vazvani, M. G., Hassanisaadi, M., & Thakur, V. K. (2024). Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries. *Industrial Crops and Products*, 208. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904>

Rocha, R. F. P. da. (2023). *Biodegradação de hidrogéis à base de alginato de sódio e quitosana em solo argiloso*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Rodrigues, J. P., de Souza Coelho, C. C., Soares, A. G., & Freitas-Silva, O. (2021). Current technologies to control fungal diseases in postharvest papaya (*Carica papaya L.*). Em *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* (Vol. 36). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102128>

Saberi Riseh, R., Vatankhah, M., Hassanisaadi, M., & Kennedy, J. F. (2023). Chitosan/silica: A hybrid formulation to mitigate phytopathogens. Em *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 239). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124192>

Sampaio, M. C. L. A., Larissa Lucena, I., & Melo dos Santos, Z. (2023). *Efeito da temperatura e concentração sobre o comportamento reológico de soluções quitosana*.

Santana, M. S. de, Machado, E. C. de L., Stamford, T. C. M., & Stamford, T. L. M. (2021). Propriedades funcionais do eugenol e sua aplicação em alimentos. Em *Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Volume 4* (p. 59–73). Editora Científica Digital. <https://doi.org/10.37885/210303527>

Santos, L. J. da C., Lustosa, S. M. C., Viana, V. G. F., Macêdo, H. R. A. de, & Macêdo, M. de O. C. (2023). Síntese e caracterização fisico-química de biofilme de quitosana associado com extrato de *Cinnamomum zeylanicum*. *Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas*, 24(2), 23–40. <https://doi.org/10.37779/nt.v24i2.4565>

Santos, V. S., Dos Santos, V. S., Fernandes, R. da S., Júnior, C. R. F., Aouada, F. A., Américo-Pinheiro, J. H. P., & De Moura, M. R. (2021). Evaluation and characterization of edible carboxymethylcellulose biofilm containing chitosan nanoparticles and turmeric. *Revista Materia*, 26(1), 1. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620210001.1226>

Saraiva, N. R., Roncato, J. F. F., Pascoli, M., Macedo e Sousa, J. M. F., Windberg, L. F., Rossatto, F. C. P., de Jesus Soares, J., Denardin, E. L. G., Puntel, R. L., Zimmer, K. R., Fraceto, L. F., & Ávila, D. S. (2021). Clove oil-loaded zein nanoparticles as potential bioinsecticide agent with low toxicity. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 24. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100554>

Saravanan, G. (2022). Plants and phytochemical activity as botanical pesticides for sustainable agricultural crop production in India-MiniReview. Em *Journal of Agriculture and Food Research* (Vol. 9). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100345>  
Saroj, A., Oriyomi, O. V., Nayak, A. K., & Haider, S. Z. (2019). Phytochemicals of plant-derived essential oils: A novel green approach against pests. Em *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control* (p. 65–79). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00006-3>

Scapinello, J., Souza, M. A., Paris, A., & Vidor Morgan, L. (2023). Aplicação de óleos essenciais em alimentos: uma revisão sobre desafios e perspectivas. *Revista Acta Ambiental Catarinense*, 21(1). <https://doi.org/10.24021/raac.v21i1.7740>

Sebaaly, C., Haydar, S., & Greige-Gerges, H. (2022). Eugenol encapsulation into conventional liposomes and chitosan-coated liposomes: A comparative study. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 67. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102942>

Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G., & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. Em

*Cellulose* (Vol. 28, Número 4, p. 1893–1931). Springer Science and Business Media B.V.  
<https://doi.org/10.1007/s10570-020-03674-w>

Seenuvasan, M., Sarojini, G., & Dineshkumar, M. (2020). Recovery of chitosan from natural biotic waste. Em *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Resource Recovery from Wastes* (p. 115–133). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64321-6.00006-9>

Silva, C. E. de P. da. (2022). *Modificação superficial de celulose nanofibrilada e sua aplicação em emulsões de Pickering*.

Silva, L. C. da. (2021). *Microcápsulas de óleo de queijo obtidas por coacervação complexa: caracterização, liberação controlada e aplicação em iogurte*. Universidade Estadual do Ceará.

SILVA, K. A., Morcillo De Floriani POZZA, B., Dias RIBEIRO, B., & Alice Zarur COELHO, M. (2016). *Avaliação da estabilidade de emulsões cosméticas elaboradas com saponinas de juá (ziziphus joazeiro) e sisal (agave sisalana) evaluation of stability cosmetic emulsions prepared with saponinis of jua (ziziphus joazeiro) and sisal (agave sisalana)*. 3.

Singh, G., Ramadass, K., Sooriyakumar, P., Hettithanthri, O., Vithange, M., Bolan, N., Tavakkoli, E., Van Zwieten, L., & Vinu, A. (2022). Nanoporous materials for pesticide formulation and delivery in the agricultural sector. Em *Journal of Controlled Release* (Vol. 343, p. 187–206). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.01.036>

Soares, R. M., Godoy, C. V., Seixas, C. D. S., Costamilan, L. M., & Meyer, M. C. (2023). Manual de identificação de doenças de soja, 2023. *Manual de identificação de doenças de soja*, 6.

Swaroop Rani, T., Nadendla, S. R., Bardhan, K., Madhuprakash, J., & Podile, A. R. (2020). Chitosan conjugates, microspheres, and nanoparticles with potential agrochemical activity. Em *Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation: Pesticides and*

*Chemical Fertilizers* (p. 437–464). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103017-2.00017-9>

Taheri, P., Soweizy, M., & Tarighi, S. (2023). Application of essential oils to control some important fungi and bacteria pathogenic on cereals. *Journal of Natural Pesticide Research*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.napere.2023.100052>

Thakur, N., Kaur, S., Tomar, P., Thakur, S., & Yadav, A. N. (2020). Microbial biopesticides: Current status and advancement for sustainable agriculture and environment. Em *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Trends of Microbial Biotechnology for Sustainable Agriculture and Biomedicine Systems: Diversity and Functional Perspectives* (p. 243–282). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820526-6.00016-6>

Thalappil, M. A., Singh, P., Carcereri de Prati, A., Sahoo, S. K., Mariotto, S., & Butturini, E. (2024). Essential oils and their nanoformulations for breast cancer therapy. Em *Phytotherapy Research* (Vol. 38, Número 2, p. 556–591). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/ptr.8054>

Ulanowska, M., & Olas, B. (2021). Biological properties and prospects for the application of eugenol—a review. Em *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 22, Número 7). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijms22073671>

Valencia-Sullca, C., Ben Messaoud, G., Sánchez-González, L., Tehrany, E. A., Vargas, M., Atarés, L., & Chiralt, A. (2024). Chitosan films containing encapsulated eugenol in alginate microspheres. *Food Hydrocolloids*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109791>

Vipievski Júnior, J. M., Vargas, L. P., & Bet, V. T. (2022). Flexibilização dos agrotóxicos no Brasil: a expansão dos registros e do consumo. *Iniciação Científica Cesumar*, 24(1), 1–22. <https://doi.org/10.17765/2176-9192.2022v24n1e10671>

Zhao, R., Song, R., Sun, G., Liu, S., Li, B., Cao, Y., & Li, Y. (2020). Cutoff Ostwald ripening stability of eugenol-in-water emulsion by co-stabilization method and

antibacterial activity evaluation. *Food Hydrocolloids*, 107.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105925>

Zhou, B., Drusch, S., & Hogan, S. A. (2023). Effects of temperature and pH on interfacial viscoelasticity, bulk rheology and tribological properties of whey protein isolate-stabilized high internal phase emulsions. *Food Hydrocolloids*, 142.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108756>

Zhu, Q., Pan, Y., Jia, X., Li, J., Zhang, M., & Yin, L. (2019). Review on the Stability Mechanism and Application of Water-in-Oil Emulsions Encapsulating Various Additives. Em *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (Vol. 18, Número 6, p. 1660–1675). Blackwell Publishing Inc. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12482>