

ANA LUIZA AMORIM GOMES

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS DERIVADOS DE
INTERAÇÃO ENTRE ALGINATO, ARGILAS SINTÉTICAS E
BIORREGULADORES DE CRESCIMENTO: FILMES PARA O REVESTIMENTO
DE MINIOLETES DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Jairo Tronto

Coorientador: Willian Rodrigues Macedo

**RIO PARANAÍBA – MINAS GERAIS
2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba

T

G633m
2021

Gomes, Ana Luiza Amorim, 2021-

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos derivados de interação entre alginato, argilas sintéticas e biorreguladores de crescimento : filmes para o revestimento de minitoletes de cana-de-açúcar / Ana Luiza Amorim Gomes. – Rio Paranaíba, MG, 2021.

96 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jairo Tronto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.85-93.

1. Cana-de-açúcar. 2. Biorreguladores. 3. Revestimentos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas. Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II. Título.

633.61

ANA LUIZA AMORIM GOMES

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS DERIVADOS DE
INTERAÇÃO ENTRE ALGINATO, ARGILAS SINTÉTICAS E
BIORREGULADORES DE CRESCIMENTO: FILMES PARA O REVESTIMENTO
DE MINIOLETES DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de março de 2021.

Assentimento:

Ana Luiza Amorim Gomes
Autora

Jairo Tronto
Orientador

Dedico ao meu pai Cleuton e minha mãe Maria,
por todo o amor e suporte incondicional em todos
os momentos de minha vida.

Ao meu irmão Lucas e minha sobrinha Maria Cecília,
por todos os bons momentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Jairo Tronto, meu orientador,
pela paciência e amizade durante o
desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

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

A Universidade Federal de Viçosa – *Campus* de Rio Paranaíba e a Rede Mineira de Química pela oportunidade concedida em realizar o mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Msc. Valber Georgio de Oliveira Duarte que me auxiliou em todo o desenvolvimento deste trabalho, sempre disposto seja me ajudando durante as análises, me dando carona para o CRP ou compartilhando seu conhecimento comigo.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Willian Rodrigues Macedo por todos os ensinamentos e também por todo o auxílio durante o desenvolvimento da parte fisiológica do projeto, como também na discussão dos resultados dos bioensaios realizados.

A discente Caroline que durante parte do desenvolvimento do projeto esteve me auxiliando nas análises e montagem dos bioensaios.

Aos técnicos de Laboratório da UFV-CRP, Jader e Vinicius, que sempre foram extremamente solícitos comigo, me auxiliando em diversos procedimentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pela ajuda nas disciplinas cursadas e também pelos momentos de descontração durante os intervalos das aulas.

Aos meus amigos do Laboratório de Compostos Lamelares (LCL), Ana Rita, Franciely, Lídio, Joyce, Mariane, Milton, Nielly, Roberta, Silas, Vander e Victor pelo companheirismo, tornando o ambiente de trabalho mais dinâmico e alegre. Aos Professores: Frederico Garcia Pinto (UFV) e Geraldo Humberto Silva (UFV) pelas valiosas contribuições.

Aos meus amigos de Sete Lagoas, Isabella, Ludmila, Natália, Raiane, Tatiane por sempre compartilharem ótimos momentos comigo mesmo com a distância além de, sempre me incentivarem a buscar o melhor caminho.

Aos amigos que a UFV me deu durante a graduação e o mestrado, Cecília, Cori, Izadora, Marcos, Pablo, Paulo, Raiane, Vannila, as meninas do futsal por terem me dado todo o suporte necessário nos dias difíceis e também pelos melhores momentos vividos durante esse período.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

GOMES, Ana Luiza Amorim, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa *Campus* Rio Paranaíba, março de 2021. **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos derivados de interação entre alginato, argilas sintéticas e biorreguladores de crescimento: filmes para o revestimento de minitoletes de cana-de-açúcar.** Orientador: Jairo Tronto. Coorientador: Willian Rodrigues Macedo.

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma cultura de grande importância econômica e, mesmo sendo um segmento com ampla exploração, sua forma de plantio ainda é rudimentar. São utilizados colmos inteiros ou fracionados e isso, gera desvantagens como alto custo de produção com o processo de replantio do canavial. Uma maneira de reduzir a quantidade de colmos utilizados seria a implantação de minitoletes no plantio e/ ou replantio, porém, um dos problemas encontrados seria a rápida oxidação dos açúcares contidos nele quando em contato com o ar. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias de recobrimento utilizando materiais híbridos visando a redução no percentual de cana-de-açúcar utilizada é necessário. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o tratamento de minitoletes de cana-de-açúcar com ácido indol-3-butírico (AIB) e ácido 1-naftalenoacético (ANA) intercalados em hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de zinco e alumínio e em sais básicos lamelares (SBLs) de zinco e cobre, com posterior incorporação desses nanocompósitos em filmes híbridos de alginato de sódio e Laponita RD[®]. As técnicas de caracterização utilizadas foram: Difração de Raios X no Pó (DRXP) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR). Nos testes de liberação “*in Vitro*” foi possível observar que perfis de liberação cumulativa maiores e mais rápidas em pH = 7,0 se comparado ao pH = 5,0. Nos bioensaios em casa de vegetação os parâmetros estatísticos analisados foram: biometria vegetal, teor de pigmentos, trocas gasosas e sólidos solúveis. E os filmes sintetizados com HDLs e SBLs incorporado a si, se mostraram eficientes tanto no desenvolvimento radicular e aéreo dos brotos. A incorporação da Laponita RD[®] ao revestimento também foi essencial nos resultados apresentados, pois possibilitou um aumento na barreira de gases diminuindo assim, a oxidação rápida dos açúcares presentes no minitolete. Conclui-se que os revestimentos além de apresentarem propriedade de liberação sustentada, também foram capazes de fornecer suprimento contínuo de AIB e ANA para a planta sem intoxicá-la, mostrando ser uma tecnologia eficiente além de uma alternativa interessante para ser utilizada nos canaviais.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar. Biorreguladores. Revestimentos.

ABSTRACT

GOMES, Ana Luiza Amorim, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2021. **Organic-inorganic hybrid materials derived from the interaction between alginate, synthetic clays, and growth bioregulators: coatings for sugarcane mini-stalks.** Adviser: Jairo Tronto. Co-adviser: Willian Rodrigues Macedo.

Sugarcane (*Saccharum officinarum*) is a crop of great economic importance and, even though it is a segment with wide exploitation, its form of planting is still rudimentary. Whole or fractional stems are used and this creates disadvantages such as high production with the replanting process. One way to reduce the amount of stems used be the implantation of mini-stalks for planting and/or replanting, however, one of the problems encountered would be the fast oxidation of the sugar when it is in contact with air. In this context, the development of covering technologies using organic-inorganic hybrid materials in order to reduce the percentage of sugarcane used is necessary. Thus, this study aimed to evaluate the treatment of sugarcane with indole-3-butyric acid (IBA), and 1-Naphthaleneacetic acid (NAA) intercalated in zinc-aluminum Layered Double Hydroxides (LDHs), and zinc-copper Layered Hydroxide Salts (LHSs), with subsequent incorporation of these nanocomposites in hybrid films of sodium alginate and Laponita RD[®]. Powder X-ray Diffraction (DRXP) and Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR). The “*in vitro*” release tests, it was possible to observe that the cumulative release profiles were larger and faster at pH = 7.0 than at pH = 5.0. The bioassays in a greenhouse, the statistical parameters analyzed were: plant biometrics, pigment content, gas exchange and soluble solids. And the films synthesized with LHDs and LHSs embedded in them, proved to be efficient in both root and shoots parts development of sugarcane. The incorporation of Laponita RD[®] in the coating was also essential in the results presented, as it enabled an increase in the gas barrier, thus decreasing the fast oxidation of sugars present in the mini-stalks. It was concluded that the coatings, in addition to having sustained release properties, were also to provide continuous supply of IBA and NAA to the plant without intoxicating them, showing that it is an efficient technology as well as an interesting alternative to be used in the sugarcane plantations.

Keywords: Sugarcane. Bioregulators. Coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do biopolímero alginato. Fonte: Caullet; Le Nôtre (2015).-----	16
Figura 2. Representação esquemática da estrutura de uma hectorita sódica. Fonte: Weller et al., (2017). -----	17
Figura 3. Representação esquemática da estrutura de um HDL. Fonte: Tronto et al., (2013).18	
Figura 4. Estrutura representativa modificada de SBL. Fonte: Newman; Jones, (1999).-----	19
Figura 5. Representação estrutural do ácido indol-3-butírico (AIB) modificada. Fonte: Abidi et al., (2018).-----	20
Figura 6. Representação estrutural do ácido 1-naftalenoacético (ANA) modificada. Fonte: Duan et al., (2013). -----	20
Figura 7. Difratoformas para: (a) ANA, (b) Zn ₃ Al-ANA-HDL, (c) Zn ₃ Al-ANA-HDL após 30, (d) Zn ₃ Al-ANA-HDL após 90 dias sob exposição a luz.-----	37
Figura 8. Espectros de FTIR-ATR para: (a) ANA, (b) Zn ₃ Al-ANA-HDL e (c) Zn ₃ Al-ANA-HDL após 90 dias em exposição. -----	38
Figura 9. Difratoformas para: (a) ANA, (b) ZnCu-NO ₃ -SBL, (c) ZnCu-ANA-SBL.-----	40
Figura 10. Difratoformas para: (a) ZnCu-ANA-SBL, (b) ZnCu-ANA-SBL após 30, (c) ZnCu-ANA-SBL após 90 dias sob exposição a luz. -----	41
Figura 11. Espectros de FTIR-ATR para: (a) ZnCu-NO ₃ -SBL precursor da troca iônica, (b) ANA, (c) ZnCu-ANA-SBL e (d) ZnCu-ANA-SBL após 90 dias de exposição.-----	43
Figura 12. Difratoformas para: (a) AIB, (b) Zn ₃ Al-AIB-HDL, (c) Zn ₃ Al-AIB-HDL após 30 e (d) Zn ₃ Al-AIB-HDL após 90 dias sob exposição a luz. -----	45
Figura 13. Espectros de FTIR-ATR para: (a) AIB, (b)Zn ₃ Al -AIB-HDL e (c) Zn ₃ Al -AIB-HDL após 90 dias em exposição. -----	47
Figura 14. Difratoformas para: (a) AIB, (b) ZnCu-NO ₃ -SBL, (c) ZnCu-AIB-SBL.-----	49
Figura 15. Difratoformas para: (a) ZnCu-AIB-SBL, (b) ZnCu-AIB-SBL após 30, (c) ZnCu-AIB-SBL após 90 dias sob exposição a luz. -----	50
Figura 16. Espectros de FTIR-ATR para: (a) ZnCu-NO ₃ -SBL precursor da troca iônica, (b) AIB, (c) ZnCu-AIB-SBL e (d) ZnCu-AIB-SBL após 90 dias de exposição. -----	51
Figura 17. Difratoformas para: (a) filme híbrido de alginato 0,5% (m/V), (b) Laponita RD [®] pura e (c) filme de alginato e Laponita RD [®] 1:4 (V/V).-----	54
Figura 18. Difratoformas para: (a) filme híbrido de alginato (Alg), (b) filme de alginato e Laponita RD [®] (Alg-Lap), (c) filme de alginato e Laponita RD [®] com Zn ₃ Al-AIB-HDL	

incorporado (Alg-Lap- Zn₃Al-AIB-HDL), (d) Zn₃Al-AIB-HDL em pó, (e) filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-AIB-SBL incorporado (Alg-Lap- ZnCu-AIB-SBL) e (f) ZnCu-AIB-SBL em pó. ----- 56

Figura 19. Difractogramas para: (a) filme híbrido de alginato (Alg), (b) filme de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), (c) filme de alginato e Laponita RD[®] com Zn₃Al-ANA-HDL incorporado (Alg-Lap- Zn₃Al-ANA-HDL), (d) Zn₃Al-ANA-HDL em pó e (e) filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-ANA-SBL incorporado (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL) e (f) ZnCu-ANA-SBL em pó. ----- 57

Figura 20. Espectro de FTIR-ATR de: (a) filme de alginato, (b) Laponita RD[®] pura, (c) filme de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), (d) filme de alginato com Laponita RD[®] e Zn₃Al-AIB-HDL incorporados ao revestimento (Alg-Lap- Zn₃Al-AIB-HDL) e (e) Zn₃Al-AIB-HDL em pó. ----- 58

Figura 21. Espectros de FTIR-ATR para filmes híbridos de alginato com Laponita RD[®], sendo: (a) matriz, (b) com Zn₂Al-AIB-HDL, (c) com ZnCu-AIB-SBL, (d) com Zn₂Al-ANA-HDL e (e) com ZnCu-AIB-SBL incorporado. ----- 61

Figura 22. Porcentagem de ANA em solução a partir de ANA puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH = 5,0. ----- 62

Figura 23. Porcentagem de AIB em solução a partir de AIB puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH = 5,0. ----- 64

Figura 24. Porcentagem de ANA em solução a partir de ANA puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH 7,0. ----- 65

Figura 25. Porcentagem de AIB em solução a partir de AIB (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH 7,0. -- 66

Figura 26. Área superficial de raiz (a), volume de raiz (b) e massa seca de raiz (c), em minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de ANA), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de ANA), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + 5 mg·L⁻¹ de ANA), T7 (Alg-Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de ANA) e T8 (Alg-Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de ANA). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) (P < 0,05), (n=4).----- 69

Figura 27. Altura média (cm) de plantas de cana-de-açúcar em: (a) 15 dias; (b) 60 dias após o plantio dos minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de ANA), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de ANA), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + 5 mg·L⁻¹ de ANA), T7 (Alg-Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de ANA) e T8 (Alg-Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de ANA). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($p < 0,05$), (n=4).----- 70

Figura 28. Médias observadas da análise de brix para minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de ANA), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de ANA), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + 5 mg·L⁻¹ de ANA), T7 (Alg-Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de ANA) e T8 (Alg-Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de ANA). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($P < 0,05$), (n=4).----- 71

Figura 29. Área superficial de raiz (a), volume de raiz (b) e massa seca de raiz (c), em minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de AIB), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de AIB), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD[®] (Lap)), T6 (Lap + 5 mg·L⁻¹ de AIB), T7 (Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de AIB) e T8 (Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de AIB). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($P < 0,05$), (n=4).----- 72

Figura 30. Altura média (cm) de plantas de cana-de-açúcar em: (a) 15 dias; (b) 60 dias após o plantio dos minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de AIB), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de AIB), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD[®] (Lap)), T6 (Lap + 5 mg·L⁻¹ de AIB), T7 (Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de AIB) e T8 (Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de AIB). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($P < 0,05$), (n=4).----- 73

Figura 31. Médias observadas da análise de brix para minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de AIB), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de AIB), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD[®] (Lap)), T6 (Lap + 5 mg·L⁻¹ de AIB), T7 (Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de AIB) e T8 (Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de AIB). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($P < 0,05$), (n=4).----- 74

Figura 32. Comparativo das médias observadas para quatro variáveis analisadas na escolha do melhor revestimento de acordo com o ponto ótimo de ação do biorregulador. Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($P < 0,05$), (n=4). ----- 75

Figura 33. Altura média (cm) de plantas de cana-de-açúcar em: (a) 15 DAP; (b) 45 DAP; e (c) 75 DAP, sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₂Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₂Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), (n=8).----- 76

Figura 34. Área superficial de raiz (a), volume radicular (b), massa fresca de raiz (c), massa seca de raiz (d), grau brix (e) e massa seca das folhas (f) em minitoletes de cana-de-açúcar sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₂Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₂Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), (n=8).----- 77

Figura 35. Teor de pigmentos foliares: (a) clorofila a; (b) clorofila total; e (c) carotenóides em minitoletes de cana-de-açúcar sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₂Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₂Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), (n=8).----- 79

Figura 36. Plantas de cana-de-açúcar aos 75 dias após o plantio, sendo T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₂Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₂Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). ----- 80

Figura 37. Assimilação de CO₂ nas folhas (a), condutância estomática (b), pressão interna de CO₂ (c), eficiência no uso da água (d), transpiração foliar (e) e efetividade na carboxilação instantânea (f) em minitoletes de cana-de-açúcar sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₂Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₂Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), (n=8). ----- 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos tratamentos que serão utilizados para determinação da concentração ideal de ANA em solução aquosa e no gel sintetizado.....	32
Tabela 2. Descrição dos tratamentos utilizados para determinação da concentração ideal de AIB em solução aquosa e no gel sintetizado.	33
Tabela 3. Descrição dos tratamentos dos minitoletes de cana-de-açúcar utilizando diferentes matrizes híbridas orgânicas-inorgânicas incorporadas ao revestimento a base de alginato e Laponita RD®.	33
Tabela 4. Tamanho médio de cristalito para os HDLs em estudo.....	38
Tabela 5. Atribuição das bandas para ANA, Zn ₃ Al-ANA-HDL e Zn ₃ Al-ANA-HDL após 90 dias.....	39
Tabela 6. Tamanho médio de cristalito para os SBLs em estudo.....	42
Tabela 7. Atribuição das bandas para ZnCu-NO ₃ -SBL, ANA, ZnCu-ANA-SBL e ZnCu-ANA-SBL após 90 dias.	44
Tabela 8. Tamanho médio de cristalito para os HDLs em estudo.....	46
Tabela 9. Atribuição das bandas para AIB, Zn ₃ Al -AIB-HDL e Zn ₃ Al -AIB-HDL após 90 dias.	48
Tabela 10. Tamanho médio de cristalito para o AIB e os HDLs em estudo.	51
Tabela 11. Atribuição das bandas para ZnCu-NO ₃ -SBL, AIB, ZnCu-AIB-SBL e ZnCu-AIB-SBL após 90 dias.	53
Tabela 12. Atribuição das bandas para Alg, Laponita RD® pura, Alg-Lap, Alg-Lap-Zn ₃ Al-AIB-HDL e Zn ₃ Al-AIB-HDL.	60
Tabela 13. Atribuição das bandas para Alg, Laponita RD®, Alg-Lap, Alg-Lap-Zn ₃ Al-AIB-HDL e Zn ₃ Al-AIB-HDL.....	62
Tabela 14. Parâmetros cinéticos de dissolução calculados para os biorreguladores (ANA e AIB) em pH 5,0.	68
Tabela 15. Parâmetros cinéticos de dissolução calculados para os biorreguladores (ANA e AIB) em pH 7,0.	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 SÍNTESES DOS MATERIAIS LAMELARES	24
3.1.1 SÍNTESE DO HDLS INTERCALADOS COM AUXINAS	24
3.1.2 SÍNTESE DOS SBL INTERCALADOS COM NITRATO	25
3.1.3 SÍNTESE DO SBLs INTERCALADOS COM AUXINAS	25
3.2 SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS	25
3.2.1 PREPARAÇÃO DO GEL DE LAPONITA RD [®]	25
3.2.2 PREPARAÇÃO DOS GÉIS DE LAPONITA RD [®] CONTENDO O ÁCIDO INDOL-3-BUTÍRICO	26
3.2.3 PREPARAÇÃO DO FILME DE ALGINATO COM LAPONITA RD [®]	26
3.2.4 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE ALGINATO E LAPONITA RD [®] CONTENDO O ÁCIDO 1-NAFTALENOACÉTICO	26
3.2.5 PREPARAÇÃO DOS FILMES E ALGINATO E LAPONITA RD [®] CONTENDO O HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E O SAL BÁSICO LAMELAR INTERCALADO COM ÁCIDO INDOL-3-BUTÍRICO	26
3.2.6 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE ALGINATO E LAPONITA RD [®] CONTENDO O HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR E O SAL BÁSICO LAMELAR INTERCALADO COM ÁCIDO 1-NAFTALENOACÉTICO	27
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	27
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X NO PÓ (DRXP)	27
3.3.2 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS	27
3.3.3 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E ACESSÓRIO DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	28
3.3.4 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	28
3.3.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AA)	29

3.3.6 ESTUDO DE ESTABILIDADE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS INTERCALADOS COM AUXINAS DISPOSTOS EM AMBIENTE ABERTO	29
3.3.7 ESTUDO DA LIBERAÇÃO “ <i>IN VITRO</i> ” DAS AUXINAS INTERCALADAS	29
3.3.8 FORMA DE ANÁLISES DOS RESULTADOS	30
3.4 BIOENSAIOS EM CASA DE VEGETAÇÃO	31
3.4.1 PREPARAÇÃO DO BIOENSAIO PARA AVALIAÇÃO DO ENRAIZAMENTO DA CANA-DE-AÇÚCAR TRATADA COM DIFERENTES RECOBRIMENTOS E CONCENTRAÇÕES DE AUXINAS	31
3.4.1.1 Avaliação do Enraizamento da Cana-De-Açúcar Utilizando Ácido 1-Naftalenoacético e Gel a Base de Alginato e Laponita RD®	31
3.4.1.2 Avaliação do Enraizamento da Cana-De-Açúcar Utilizando Ácido Indol-3-Butírico e Gel a Base de Hectorita	32
3.4.2 PREPARAÇÃO DO BIOENSAIO EM CASA DE VEGETAÇÃO UTILIZANDO HIDRÓXIDO DUPLOS E SAIS BÁSICOS LAMELARES INTERCALADOS COM AUXINAS E INCORPORADOS AO GEL DE ALGINATO E LAPONITA RD®	33
3.5 BIOMETRIA VEGETAL: ANÁLISE DE PARTE AÉREA E RAÍZES	34
3.6 ANÁLISES FISIOLÓGICAS: TROCAS GASOSAS	34
3.7 ANÁLISES BIOQUÍMICAS: TEOR DE PIGMENTOS E AÇÚCARES SOLÚVEIS (° BRUX)	35
3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	35
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>36</u>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES INTERCALADOS COM BIORREGULADORES	36
4.1.1 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE ZINCO E ALUMÍNIO INTERCALADO COM ÁCIDO 1-NAFTALENOACÉTICO	36
4.1.2 SAL BÁSICO LAMELAR DE ZINCO E COBRE CONTENDO ÁCIDO 1-NAFTALENOACÉTICO	39
4.1.3 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE ZINCO E ALUMÍNIO INTERCALADO COM ÁCIDO INDOL-3-BUTÍRICO	45
4.1.4 SAL BÁSICO LAMELAR DE ZINCO E COBRE CONTENDO ÁCIDO INDOL-3-BUTÍRICO	48
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS SINTETIZADOS COM MATERIAIS LAMELARES INCORPORADOS	53

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER COM ACESSÓRIO DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA	53
4.2.2 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO “ <i>IN VITRO</i> ” DOS BIORREGULADORES ANA E AIB	62
4.3 BIOENSAIOS EM CASA DE VEGETAÇÃO	68
4.3.1 BIOENSAIO 1: CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE BIORREGULADORES DE CRESCIMENTO EM DIFERENTES REVESTIMENTOS	68
4.3.2 BIOENSAIO 2: CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CASA DE VEGETAÇÃO UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS E SAIS BÁSICOS LAMELARES INTERCALADOS COM AUXINA	75
<u>5. CONCLUSÕES</u>	<u>83</u>
<u>6. PERSPECTIVAS</u>	<u>85</u>
<u>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>85</u>
<u>APÊNDICE A – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SAIS BÁSICOS LAMELARES SINTETIZADOS</u>	<u>94</u>
<u>APÊNDICE B – BIOENSAIO DE CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE REGULADORES DE CRESCIMENTO USANDO ALGINATO E LAPONITA RD®</u>	<u>95</u>
<u>APÊNDICE C – BIOENSAIO UTILIZANDO REVESTIMENTOS COMPOSTOS POR HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES, SAIS BÁSICOS LAMELARES, ALGINATO E LAPONITA RD®</u>	<u>96</u>

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por insumos agrícolas, faz-se necessário a busca por novos materiais com propriedades inovadoras que possam aumentar a produtividade agrícola, diminuir os custos de produção e que trabalhem em conjunto com a conservação do meio ambiente. Nessa perspectiva, os chamados materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm se destacado (BARBE et al., 2007; BELLITTO; BAUER; RIGHINI, 2015; FAUSTINI et al., 2018; KOBIN et al., 2012; SACCANI et al., 2006; SONG et al., 2018; WANG; CHEN, 2010). Nestes materiais, uma fase orgânica está interligada a uma fase inorgânica, produzindo materiais altamente versáteis e com propriedades diferentes dos seus componentes isolados, como, por exemplo, alta resistência mecânica, estabilidade térmica e química (MIR et al., 2018; SANCHEZ et al., 2005). Estas propriedades estão diretamente relacionadas a composição das partes, tipo de interação e a morfologia das interfaces (MALUCELLI, 2016).

Na área agrícola, estes materiais têm sido estudados como compostos de liberação sustentada de fertilizantes, agroquímicos, reguladores de crescimento, adsorventes para remediação de contaminantes, embalagens, coberturas etc. (ARKAS et al., 2006; BIN HUSSEIN et al., 2002a; CHEN et al., 2019; IOTTI et al., 2009; NI et al., 2011; TELYSHEVA et al., 2009; WAN IBRAHIM; VELOO; SANAGI, 2012; WANG et al., 2019).

Castro et al., (2020) produziram um fertilizante com liberação lenta a partir de microesferas de alginato contendo hidróxidos duplos lamelares intercalados com borato em seu interior, tendo como principal objetivo avaliar o processo de lixiviação do boro (B) quando comparado com fontes convencionais. Segundo os autores, a liberação e lixiviação de B foi menor em comparação às fontes comerciais. Outro dado importante se relaciona ao B contido no fertilizante produzido, o qual apresentou menor liberação e lixiviação no solo, acumulando na zona radicular, o que favoreceu o aumento na eficiência do fertilizante e absorção de B pela planta.

Li et al., (2020) sintetizaram filmes híbridos com a polianilina (PANI), um polímero condutor que possui estabilidade ambiental, e o carboneto de titânio ($Ti_3C_2T_x$) para o monitoramento da amônia (NH_3) produzida em campos agrícolas. O sensor fabricado apresentou alta sensibilidade, melhor limite de detecção quando comparado com o polímero puro, além de, repetibilidade e alta seletividade, mostrando-se promissor para futuras aplicações na área agrônômica. Além da polianilina, diversos outros polímeros têm sido estudados para o desenvolvimento de filmes híbridos, como, por exemplo, politereftalato de etileno conhecido

como PET (SINGH et al., 2007), álcool polivinílico comumente conhecido como PVA (SABAH et al., 2020; YAO et al., 2011), celulose (PARRA et al., 2007), ácido poliacrílico (SHAIKH et al., 2011) e alginato (DAS; ZHANG; NOH, 2018; VALENTINI et al., 2015).

Dentre os compostos utilizados para obtenção da parte orgânica de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, destaca-se o alginato de sódio. O alginato de sódio é um polissacarídeo natural não ramificado obtido a partir de algas, composto por sequências de unidades monoméricas de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) através de ligações glicosídicas 1-4 (PAWAR; EDGAR, 2012). Este polímero tem demonstrado grande potencial para o desenvolvimento de biomateriais sustentáveis, além de uma ampla aplicabilidade em diversos segmentos como, por exemplo, alimentício (WANG; RHIM, 2015; ZHANG et al., 2015), farmacêutico (BADRUDDOZA et al., 2016; DUTRA et al., 2017) e agrícola (GABRIEL et al., 2020; SONG et al., 2020). A vasta utilização deste polímero está relacionada as suas propriedades de gelificação, viscosidade e estabilidade que ele proporciona aos produtos no qual está incorporado além de, também ser biodegradável e possuir característica de matriz para a liberação controlada. A Figura 1 apresenta a estrutura do alginato.

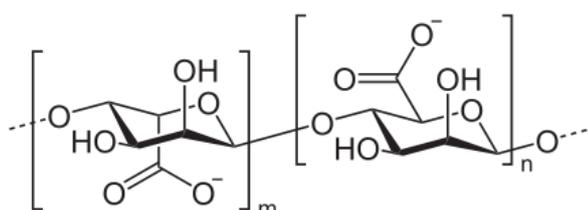


Figura 1. Estrutura do biopolímero alginato. Fonte: Caullet; Le Nôtre (2015).

A principal utilização da molécula de alginato na agricultura está relacionada com sua capacidade de reter grandes quantidades de água nos solos, sendo uma espécie de condicionador de solo, pois, quanto maior a reserva de água mais eficiente será o uso da mesma para o desenvolvimento da planta, permitindo dessa forma uma melhor aeração do solo e uma maior disponibilidade de nutrientes (PEREIRA; COTAS, 2020).

Elbarbary et al. (2017) testaram hidrogéis à base de poliacrilamida, alginato de sódio e quitosana em solos para avaliar o desenvolvimento da cultura do milho. O estudo tinha como objetivo principal avaliar o desenvolvimento da planta a partir das doses de irradiação e da composição do copolímero no conteúdo do gel. Como objetivos secundários foram avaliados o efeito de diferentes cátions, fertilizantes ou tampões de variados pHs na absorção de água dos hidrogéis sintetizados. Os resultados obtidos demonstraram que entre os materiais estudados, o gel que continha poliacrilamida e alginato apresentou maior capacidade de retenção de água,

além de proporcionar efeito promotor no desenvolvimento das plantas, obtendo um aumento de aproximadamente 50% na produtividade dos grãos.

Diferentes compostos lamelares têm sido utilizados como componente inorgânico para a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, dentre eles podemos citar as argilas catiônicas como a montomorilonita (ALMEIDA et al., 2009) e a hectorita (PAWAR et al., 2018); e as argilas aniônicas como os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os sais básicos lamelares (SBLs).

A Laponita RD[®] é uma argila hectorita sintética (catiônica) que apresenta composição química $(\text{Na}^{+0,7}[\text{Mg}_{5,5} \text{Li}_{0,3} \text{Si}_8\text{O}_{20} (\text{OH})_4]^{-0,7})$ (THOMPSON; BUTTERWORTH, 1992), e é estruturada em camadas, no qual cada camada é constituída por uma folha interna central composta por octaedros de magnésio e, duas folhas externas compostas por tetraedros de silicatos (KROON et al., 1996) como representado na Figura 2. No interior dessa estrutura ocorre uma substituição isomórfica na folha central entre os íons magnésio e lítio, gerando uma deficiência de cargas positivas e, para que ela permaneça eletricamente neutra é necessário a inserção de cátions solvatados por moléculas de H₂O como uma forma de compensação das cargas e, geralmente são inseridos cátions de sódio para preencher essa lacuna (JOSHI, 2007).

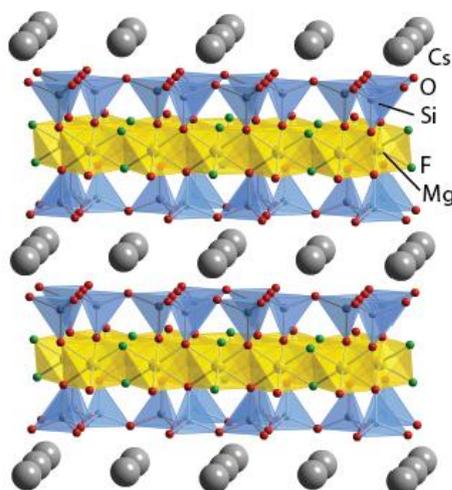


Figura 2. Representação esquemática da estrutura de uma hectorita sódica. Fonte: Weller et al., (2017).

Ainda que existam alguns trabalhos publicados na literatura reportando o uso e a importância de materiais híbridos constituídos de alginato e argila na área agrícola, a interação entre o alginato e a hectorita sintética na formação de compostos híbridos orgânico-inorgânicos para aplicações nesta área, ainda não foi totalmente explorada. Quando formados, esses compostos podem apresentar vários benefícios quando comparados com o polímero puro, como, por exemplo, maior capacidade de retenção de H₂O, melhor efeito de barreira de gases,

maior estabilidade térmica e proteção física. Além das propriedades já citadas, esses materiais híbridos também podem oferecer um menor custo de produção, com uma liberação sustentada de agroquímicos estimulantes que apresentam grande importância no desenvolvimento de plantas.

Como descrito anteriormente, as chamadas argilas aniônicas, termo utilizado para designar compostos das famílias dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e dos Sais Básicos Lamelares (SBLs), também tem sido utilizado como materiais inorgânicos para produção de materiais híbridos.

Os HDLs têm suas lamelas formadas por octaedros que contêm cátions bivalentes (M^{2+}) coordenados por ânions OH^- em suas bordas. Quando há uma substituição isomórfica de cátions bivalentes (M^{2+}) por cátions trivalentes (M^{3+}) na estrutura lamelar, uma carga positiva é gerada. Para que esse sistema mantenha a neutralidade requerida para se manter estável é necessário a intercalação de ânions entre as lamelas, que juntamente com as moléculas de água de cristalização promovem o empilhamento das chamadas camadas de hidróxido duplo (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991). Estes compostos são representados pela seguinte fórmula geral: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$; onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente, M^{3+} um cátion metálico trivalente e A^{m-} um ânion intercalado com carga m^- . A Figura 3 é uma representação estrutural de um HDL.

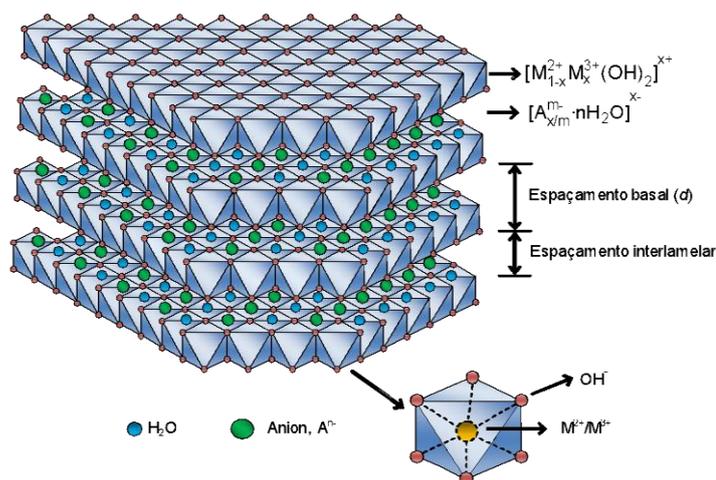


Figura 3. Representação esquemática da estrutura de um HDL. Fonte: Tronto et al., (2013).

A estrutura dos SBLs é semelhante à dos HDLs. Entretanto, esses compostos são originados quando estruturas semelhantes a do mineral brucita, $Mg(OH)_2$, sofrem substituição de grupos de hidróxidos por ânions ou até mesmo por moléculas de água. As cargas adicionais de ânions devem estar na segunda esfera de coordenação, de modo a manter o equilíbrio das

cargas entre as camadas. De acordo com Newman et al., (1999) numa estrutura em que o cátion Zn^{2+} está presente, o SBL é constituído de camadas semelhantes a do mineral brucita, porém, nessa estrutura um quarto dos sítios octaédricos apresentam vacância e, para que haja compensação na densidade de carga da estrutura, em ambos os lados vazios dos octaedros estão localizados cátions Zn^{2+} , coordenados por tetraedros formados a partir de três grupos de hidroxilas em camadas semelhantes à brucita e uma molécula de água. A Figura 4 representa a estrutura de SBL que tem como formula geral: $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$; onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente e A^{m-} um ânion intercalado com carga m^- .

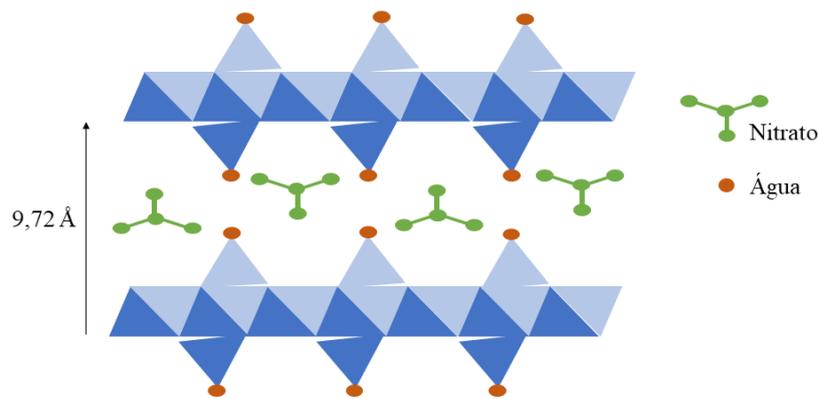


Figura 4. Estrutura representativa modificada de SBL. Fonte: Newman; Jones, (1999).

Como visto anteriormente, de forma a compensar a carga residual gerada pelas lamelas dos HDLs e SBLs é necessário a inserção de ânions no espaço interlamelar (entre duas lamelas adjacentes) e, esta característica possibilita a síntese destes materiais intercalados com os biorreguladores.

Os biorreguladores (agroquímicos estimulantes) são uma classe de compostos que, quando aplicados a diversos meios de cultura, podem produzir uma melhor resposta fisiológica nas plantas (ALBRECHT et al., 2005; ELMONGY et al., 2018). Segundo Morzelle et al., (2017) os biorreguladores são compostos orgânicos não nutritivos, que quando utilizados em baixas concentrações, podem promover, inibir ou modificar tanto a morfologia como também a fisiologia das plantas. As auxinas são moléculas que estão inclusas nesta categoria, elas desempenham um papel na síntese de RNA mensageiro, induzindo a formação de enzimas que coordenam os processos celulares.

Entre as principais auxinas utilizadas no tratamento de estacas estão o ácido indol-3-butírico (AIB) e o ácido 1-naftalenoacético (ANA). O AIB é um biorregulador vegetal de fórmula molecular $C_{12}H_{13}NO_2$ e com a fórmula estrutural representada na Figura 5. Esta auxina

pertence à classe dos compostos conhecidos como 3-alkilindóis e pode ser biossintetizado a partir do ácido butírico. Existente na forma de cristais sólidos brancos a ligeiramente amarelados. Possui ponto de fusão (PF) à 124,5 °C, e solubilidade em água de aproximadamente 250 mg·L⁻¹ a 20 °C. O valor de sua constante de dissociação (pKa) é 4,7.

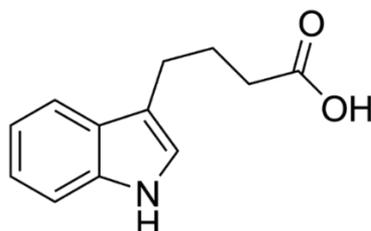


Figura 5. Representação estrutural do ácido indol-3-butírico (AIB) modificada. Fonte: Abidi et al., (2018).

O ANA é um biorregulador de crescimento sintético, de fórmula molecular C₁₂H₁₀O₂ e que pertence à classe dos compostos orgânicos conhecidos como naftalenos. É encontrado na forma sólida com cristais brancos. O ponto de fusão (PF) é de 135 °C e sua solubilidade em água é de 420 mg·L⁻¹ a 20 °C. O valor do pKa é 4,23. A fórmula estrutural do ANA é apresentada na Figura 6.

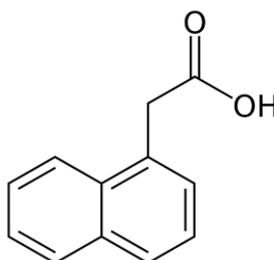


Figura 6. Representação estrutural do ácido 1-naftalenoacético (ANA) modificada. Fonte: Duan et al., (2013).

Segundo Pop et al., (2011), as auxinas têm desempenhado um papel importante na regulação e no desenvolvimento das raízes, como também estão intimamente envolvidas no processo de enraizamento adventício, sendo esse, um processo ainda não muito estudado, mas de fundamental importância no processo de propagação vegetativa de diversas espécies. Pereira et al., (2018) avaliaram a aplicação de AIB de formas distintas em miniestacas de clones de *Theobroma cacao* L. As duas metodologias utilizadas foram a aplicação do biorregulador na forma em pó e na forma líquida nas miniestacas, com concentrações crescentes de AIB (0, 2000, 4000 e 6000 mg·L⁻¹). Os autores observaram a partir dos resultados de percentuais de enraizamento e brotação, que a aplicação na concentração intermediária de 4000 mg·L⁻¹ de

AIB, favoreceu o enraizamento das miniestacas independentemente do método de aplicação utilizado.

Copes et al., (2000) testaram a eficácia na combinação de concentrações entre AIB e ANA no enraizamento de estacas de *Pseudotsuga menziesii*, uma espécie de conífera nativa da América do Norte. As concentrações de AIB variaram entre 0 a 123 mmol·L⁻¹ e de ANA entre 0 a 10 mmol·L⁻¹. Em todos os tratamentos testados os efeitos proporcionados pelas auxinas foram significativos, porém, as respostas no enraizamento não foram lineares, já que o percentual do crescimento radicular diminuiu em pequenas e grandes concentrações de AIB e ANA. Estes resultados são atribuídos a chamada concentração ótima que cada regulador possui para o ápice de formação dos órgãos das plantas (ANDERSON; ABBOTT; WILTSHIRE, 1982), ou seja, concentrações muito elevadas ou muito abaixo da quantidade considerada ideal podem inibir o processo de desenvolvimento da cultura.

Apesar de melhorarem o desenvolvimento dos cultivares na maioria dos casos, fatores extrínsecos como, por exemplo, variações de luminosidade, de temperatura e de concentração podem ser relacionados a instabilidade das auxinas no ambiente em que são aplicados, e que segundo Leakey et al., (1982) e James, (1983) podem prejudicar na formação uniforme dos órgãos das plantas. Assim, uma forma de diminuir essas consequências deletérias seria a intercalação dos biorreguladores em matrizes inorgânicas hospedeiras, podendo possibilitar uma maior estabilidade química e uma liberação sustentada destes compostos.

Li et al., (2014) conseguiram sintetizar HDLs de Mg/Al intercalados com ANA e AIB. Por meio de experimentos de cinética de liberação, eles conseguiram estabelecer que a liberação desses compostos obedece a um modelo de pseudo-segunda ordem, sendo dependentes da temperatura, valor de pH e do meio de liberação. Liu et al., (2014) realizaram a incorporação do Mg/Al-ANA-HDL em filmes preparados pelo método de montagem de camada por camada com poliacrilamida catiônica (CPAM) e ácido poliacrílico sódico (PAAS). O filme ficou estável após ser reticulado e o mecanismo de liberação do biorregulador (ANA) foi mais rápido em pH = 2, no qual este processo pode ser dirigido tanto pela dissolução, como também pela troca iônica, de acordo com a cinética de primeira ordem.

Alguns trabalhos da literatura têm relatado o uso de materiais híbridos produzidos a partir da interação entre polímeros orgânicos e materiais lamelares, como alternativa para o recobrimento de sementes, tendo como principal objetivo o fornecimento sustentado de agroquímicos e nutrientes para as plantas. Como exemplo, de Castro et al., (2020) sintetizaram revestimentos para o recobrimento de sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris*) a partir de filmes híbridos orgânico-inorgânicos de alginato de sódio e HDLs de zinco e alumínio intercalados

com ANA. O estudo demonstrou que os filmes híbridos auxiliaram no desenvolvimento da parte radicular e área das plantas, obtendo resultados superiores ao controle estabelecido, como também as sementes encapsuladas apenas com o biorregulador puro.

Embora a importância dos compostos de alginato para a agricultura seja bem evidenciada, a síntese de filmes híbridos orgânico-inorgânicos derivados de desse polímero e Laponita RD[®] pode ser considerada como um método inovador para melhorar o desempenho de liberação lenta, tanto dos HDLs quanto dos SBLs intercalados com biorreguladores. Estes filmes podem ser utilizados no recobrimento de minitoletes de cana-de-açúcar, umas das culturas agrícolas mais importantes do Brasil, e que é o objeto de estudo deste trabalho.

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma cultura de grande importância mundial devido à variedade e demanda de seus produtos e subprodutos, que podem ser utilizados para diferentes finalidades como, por exemplo, alimentação humana e animal, combustível e fertilização de solos (BARROS et al., 2015). De acordo com Santos et al., (2012) esta cultura é explorada principalmente pela indústria sucroalcooleira para a produção de açúcar e etanol. No Brasil, o etanol teve sua demanda aumentada em virtude da procura por fontes de energia renováveis e sustentáveis, como consequência da iminente escassez das reservas de petróleo, sendo elas uma das principais fontes energéticas utilizada na atualidade. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab, 2019) o Brasil é atualmente o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com previsão de produtividade para a safra 2019/2020 de 642,7 milhões de toneladas e área a ser colhida de 8,48 milhões de hectares.

Mesmo sendo um seguimento com ampla exploração devido ao desenvolvimento de pesquisas voltadas para o aproveitamento de seus subprodutos tanto na área industrial quanto na área agrícola, a forma de plantio da cana-de-açúcar ainda é rudimentar. O plantio ainda é feito através de colmos inteiros ou fracionados (3 ou 4 gemas) distribuídos sobre sulcos de plantio e, apesar de alguns produtores atualmente utilizarem maquinário na distribuição desses toletes, como também são denominados os colmos, muitos ainda utilizam o modo de distribuição manual sobre os sulcos.

Uma das desvantagens dessa categoria de plantio é que, além de ser uma técnica basilar, há um elevado custo de produção tanto com mão de obra e maquinário como também com o replantio do canavial. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), em 2016, a cada quatro áreas de cana-de-açúcar produzidas, uma área nas mesmas dimensões era necessária para a produção de colmos para o replantio desses espaços utilizando um sistema inteiramente mecanizado (MAY; RAMOS, 2019).

Uma maneira de reduzir a quantidade de colmos destinados ao replantio seria a utilização de minitoletes, porém, conforme se diminui o tamanho do colmo os possíveis danos nas gemas tornam-se mais significativos. Além de que, quando plantada em colmos a cana-de-açúcar possui uma maior quantidade de açúcares em sua estrutura que auxilia no desenvolvimento radicular e aéreo da muda e, quando plantada em forma de minitoletes os açúcares presentes rapidamente oxidariam quando em contato com o ar, prejudicando assim o desenvolvimento da planta.

Para retardar esse processo de oxidação dos açúcares presentes nos minitoletes de cana-de-açúcar é necessário o desenvolvimento de tecnologias de recobrimento utilizando materiais híbridos visando não somente uma redução no percentual de cana-de-açúcar utilizada para replantio como também para possibilitar um processo de mecanização eficiente para a redução de custos potenciais.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o tratamento de minitoletes de cana-de-açúcar com AIB e ANA intercalados em HDLs de zinco e alumínio e os SBLs de zinco e cobre, com posterior incorporação desses nanocompósitos em filmes híbridos de alginato e Laponita RD[®].

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos para serem aplicados no recobrimento de minitoletes de cana-de-açúcar.

Mais especificamente, os objetivos foram:

1. Sintetizar HDLs de zinco alumínio e SBLs de zinco e cobre intercalados com os ânions dos ácidos ANA e AIB;
2. Caracterizar os HDLs e SBLs produzidos por diferentes técnicas de análises, dentre elas difração de raios X no pó (DRXP), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR).
3. Realizar estudos de liberação *in vitro* dos filmes a base de alginato e Laponita RD[®] com os materiais lamelares incorporados, monitorando a quantidade de ANA e AIB liberado nas soluções em função do tempo;
4. Desenvolver um novo método de aplicação para os biorreguladores na forma de filmes para o enraizamento de minitoletes de cana-de-açúcar;

5. Realizar bioensaios com minitoletes de cana-de-açúcar revestidos com filmes de alginato de sódio e Laponita RD[®] contendo HDLs de zinco e alumínio intercalados com os ânions dos ácidos ANA e AIB e SBLs de zinco e cobre intercalados com os ácidos ANA e AIB.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Em todos os procedimentos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares, sais básicos lamelares e filmes híbridos foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica. A água utilizada foi previamente destilada e deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®]. Os reagentes utilizados foram: ácido 1-naftalenoacético alginato (Vetec, 97%), ácido indol-3-butírico (Neon, 98%), alginato de sódio (Êxodo, 90,8-106%), cloreto de cálcio (Dinâmica, 99 %), hidróxido de sódio (Neon, 97%), Laponita RD[®] (Buntech), nitrato de alumínio nonohidratado (Dinâmica, 98,5%), nitrato de cobre trihidratado (Dinâmica, > 99%) e nitrato de zinco hexahidratado (Dinâmica, > 99%).

Os materiais foram produzidos a partir da intercalação de dos ânions dos ácidos indol-3-butírico e 1-naftalenoacético em matrizes lamelares, HDLs de zinco e alumínio e os SBLs de zinco e cobre, com posterior incorporação desses nanocompósitos em filmes híbridos orgânico-inorgânicos derivados de alginato e Laponita RD[®] conforme descrito a seguir.

3.1 Sínteses dos Materiais Lamelares

3.1.1 Síntese do HDLs Intercalados com Auxinas

Para a síntese desses materiais foi utilizado o método de coprecipitação em pH constante como descrito a seguir. Na síntese do HDL de zinco e alumínio intercalado com ANA, codificado como Zn₃Al-ANA-HDL, uma solução de 0,06 L contendo $1,92 \times 10^{-3}$ mol de Al(NO₃)₃·9H₂O e $3,84 \times 10^{-3}$ mols de Zn(NO₃)₂·6H₂O foi adicionada lentamente sob fluxo controlado, sobre uma solução 0,30 L de contendo $9,60 \times 10^{-3}$ mol de ANA. A solução teve o valor do pH mantido em $9,5 \pm 0,1$ pela adição gota a gota de uma solução de NaOH 1,00 mol·L⁻¹. Durante a síntese, o sistema foi mantido sob agitação constante e atmosfera de N₂. O material obtido a partir do processo de coprecipitação foi ser lavado sucessivas vezes com H₂O e seco em dessecador sob pressão reduzida na presença de sílica gel ativada.

O processo de síntese do HDL de zinco e alumínio intercalado com AIB, codificado como Zn₃Al-AIB-HDL, foi similar ao descrito acima, sendo alterado apenas o número de mols do AIB para $4,8 \times 10^{-3}$ mols. Os materiais sintetizados neste tópico são apresentados no Apêndice A.

3.1.2 Síntese dos SBL Intercalados com Nitrato

A síntese do SBL precursor de zinco e cobre intercalado com nitrato, codificado como ZnCu-NO₃-SBL, foi realizada pelo método direto, onde uma solução de cátions composta por 0,050 mols do precursor ($2,50 \times 10^{-2}$ mol de Cu(NO₃)₂·3H₂O e $2,50 \times 10^{-2}$ mol de Zn(NO₃)₂·6H₂O) foi preparada em 0,1 L de água Milli-Q. A essa solução foi adicionado gota a gota $1,25 \times 10^{-2}$ L de NaOH 2,0 mol·L⁻¹ sob agitação constante e atmosfera de N₂. O material obtido a partir do processo de síntese direta foi lavado e seco em dessecador sob pressão reduzida na presença de sílica gel ativada.

3.1.3 Síntese do SBLs Intercalados com Auxinas

Para a troca iônica do nitrato intercalado no ZnCu-SBL por ânions dos ácidos ANA e AIB, primeiramente foi adicionado 400 mg do SBL precursor a uma solução formada por $1,07 \times 10^{-2}$ mol de ANA em 0,20 L de água. Em seguida, a dispersão formada ficou sob agitação constante em atmosfera inerte durante 24 horas. O material resultante da reação de troca foi codificado como ZnCu-ANA-SBL.

O processo de troca iônica do nitrato intercalado no ZnCu-SBL por AIB foi similar ao citado acima, diferenciando-se apenas no número de mols de AIB utilizado ($9,84 \times 10^{-3}$). O material obtido a partir da troca iônica foi lavado e seco em dessecador na presença de sílica gel ativada, o qual recebeu o código de ZnCu-AIB-SBL. Os materiais sintetizados neste tópico são apresentados no Apêndice A.

3.2 Síntese dos Revestimentos

Por terem mecanismos de ação semelhantes, cada biorregulador foi incorporado a um tipo de revestimento com a finalidade de avaliar a ação ótima de cada um em diferentes concentrações. Dessa forma, ao gel da Laponita RD[®] foi incorporado apenas o AIB em quatro concentrações diferentes e, ao filme de alginato e Laponita RD[®] apenas o ANA, também em quatro concentrações distintas. A preparação de cada revestimento é descrita a seguir.

3.2.1 Preparação do Gel de Laponita RD[®]

Para a obtenção do gel, a Laponita RD[®] foi solubilizada em água numa proporção de 1:40 (m/V) sob agitação constante e temperatura de 80 °C, sendo esse o processo de esfoliação da argila. Após o processo citado, a solução foi resfriada até a formação do gel. Em seguida, o

gel foi vertido em uma placa de vidro recoberta com filme de PVC transparente até completa evaporação da água em excesso para realização do processo de caracterização do material.

3.2.2 Preparação dos Géis de Laponita RD[®] contendo o Ácido Indol-3-Butírico

Para a preparação dos géis de Laponita RD[®] contendo AIB, foram feitos cálculos das quantidades necessárias para a obtenção de diferentes concentrações de AIB, como, por exemplo, 0 mg·L⁻¹, 5 mg·L⁻¹, 0,05 mg·L⁻¹ e 0,0005 mg·L⁻¹. Feito isso, os valores correspondentes foram solubilizados juntamente com Laponita RD[®] em água numa proporção de 1:40 (m/V) sob agitação por aproximadamente 1 hora. Os géis foram codificados como Lap-AIB.

3.2.3 Preparação do Filme de Alginato com Laponita RD[®]

Para a preparação dos filmes de alginato de sódio e Laponita RD[®], o alginato foi adicionado em água na proporção de 1:200 (m/V) sob agitação constante durante 2 horas, até completa solubilização, em seguida, 0,025 L do gel de Laponita RD[®] preparado conforme descrito anteriormente foram adicionados ao recipiente, e dessa forma, obtida uma solução na proporção de 4:1 (V/V).

Após a síntese, a solução foi aplicada numa placa de vidro tendo uma solução de 5% de Ca(NO₃)₂ borrifada por cima do mesmo para obtenção do filme. O material permaneceu em repouso até completa evaporação do excesso de água e caracterizado posteriormente.

3.2.4 Preparação dos Filmes de Alginato e Laponita RD[®] contendo o Ácido 1-Naftalenoacético

Para a preparação dos filmes de alginato de sódio e Laponita RD[®] contendo ANA, foram realizados cálculos das quantidades necessárias para a obtenção de diferentes concentrações do ANA, como, por exemplo, 0 mg·L⁻¹, 5 mg·L⁻¹, 0,05 mg·L⁻¹ e 0,0005 mg·L⁻¹. Feito isso, os valores correspondentes foram solubilizados juntamente com a solução filmogênica que continha uma proporção de 4:1 (V/V) de alginato e Laponita RD[®] sob agitação por aproximadamente 1 hora. Os filmes foram codificados como Alg-Lap-ANA.

3.2.5 Preparação dos Filmes e Alginato e Laponita RD[®] contendo o Hidróxido Duplo Lamelar e o Sal Básico Lamelar Intercalado com Ácido Indol-3-Butírico

Para a preparação dos filmes de alginato de sódio e Laponita RD[®] contendo Zn₃Al-AIB-HDL e ZnCu-AIB-SBL, inicialmente foi realizada uma quantificação do AIB contido nestes materiais. A partir do valor encontrado, foram realizados cálculos das quantidades necessárias de Zn₃Al-AIB-HDL e ZnCu-AIB-SBL para a obtenção da concentração ótima deste regulador, 0,0005 mg·L⁻¹ de AIB. Feito isso, os valores correspondentes foram solubilizados juntamente com a solução filmogênica que continha uma proporção de 4:1 (V/V) de alginato e Laponita RD[®] sob agitação por aproximadamente 1 hora. Os filmes foram codificados como Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL.

3.2.6 Preparação dos Filmes de Alginato e Laponita RD[®] contendo o Hidróxido Duplo Lamelar e o Sal Básico Lamelar Intercalado com Ácido 1-Naftalenoacético

Para a síntese dos filmes de alginato de sódio e Laponita RD[®] contendo Zn₃Al-ANA-HDL e ZnCu-ANA-SBL, foi realizada inicialmente uma quantificação do ANA intercalado nestes materiais. A partir do valor encontrado, o cálculo das quantidades necessárias de Zn₃Al-ANA-HDL e ZnCu-ANA-SBL para a obtenção da concentração ideal deste regulador (0,0005 mg·L⁻¹ de ANA) foi realizado. Diante disso, os valores correspondentes foram solubilizados juntamente com a solução filmogênica e os filmes sintetizados foram codificados como Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL.

3.3 Métodos de Caracterização

3.3.1 Difração de Raios X no pó (DRXP)

As análises de DRXP foram realizadas para determinação das estruturas cristalinas dos materiais em estudo. Para isso foi utilizado um equipamento Shimadzu XRD-6000, com um monocromador de cristal de grafite para selecionar a radiação de Cu-K α_1 com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e velocidade de varredura com um passo de 0,02° a cada 1,2 s, tendo como faixa de varredura (2θ) de 3 a 70°.

3.3.2 Determinação do tamanho médio dos cristalitos

Outra característica importante de um material cristalino que pode ser determinada via DRXP é o tamanho médio dos cristalitos. Uma forma de calcular o tamanho médio dos cristais em um material é através da equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$t_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde: K = constante de proporcionalidade; λ = comprimento de onda dos raios X; B = alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (é medida em radianos); e θ = ângulo de Bragg.

O parâmetro β foi corrigido utilizando a equação de Gauss, representada a seguir:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}$$

sendo: β_{inst} a largura instrumental da meia altura do pico extraído da amostra padrão (KCl) e β_{exp} a largura experimental da meia altura do pico da amostra a ser analisada.

3.3.3 Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Acessório de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As análises de espectrofotometria molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) foram conduzidas em um espectrofotômetro Jasco 4100 com acessório de ATR. Todos os espectros foram obtidos com 128 varreduras, tendo uma resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4 Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível (UV-Vis), foi empregada na quantificação das auxinas intercalados nos HDLs e SBLs, filmes de alginato com Laponita RD[®] e no estudo de estabilidade destes materiais a luz ambiente. Para isso foi utilizado o espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25. As amostras foram dissolvidas em HNO₃ e acetonitrila na proporção de 1:5 (V/V) e diluídos em 5,0x10⁻² L de água, e a absorbância medida em cubetas de quartzo e comprimento de onda de 280 nm (Li et al., 2014). Os valores de absorbância resultantes da análise após diluições foram convertidos em concentração através de uma curva analítica com faixa de 0 a 120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Essa técnica de caracterização também foi utilizada para a determinação da quantidade de auxinas disponíveis em solução durante o estudo de liberação “*in vitro*” dos filmes de alginato e Laponita RD[®] com os materiais sintetizados incorporados a eles, onde uma massa conhecida foi suspensa em água, e as absorbâncias medidas no comprimento de onda de 280

nm com as mesmas condições citadas acima. Esses valores foram convertidos em concentração através de uma curva padrão estabelecida por diluições de uma solução com concentração inicial de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3.5 Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)

Os cátions metálicos M^{2+} (zinco e cobre) e M^{3+} (alumínio) presentes nos HDLs e SBLs preparados e no estudo de estabilidade em ambiente aberto dos mesmos foram quantificados por meio de espectrofotometria de absorção atômica (AA) por meio de um espectrofotômetro VARIAN AA 240 FS. Para determinar os cátions M^{2+} , foi utilizada uma mistura de ar-acetileno para combustão e, realizada uma análise simultânea dos dois metais bivalentes. Os comprimentos de onda utilizados para detecção do zinco e cobre foram de 324,7 nm e 213,9 nm, respectivamente. Para a determinação do alumínio foi utilizado um comprimento de onda de 309,3 nm e chama acetileno-ar-óxido nitroso.

Para essas análises foram pesados $15 \pm 5 \text{ mg}$ dos materiais em estudo e os mesmos dissolvidos em uma mistura conforme supracitado. Para realização das leituras de absorbância, as soluções foram realizadas diluições até resultarem em uma concentração dentro do limite de detecção estabelecido pelo aparelho.

3.3.6 Estudo de Estabilidade dos Materiais Híbridos Intercalados com Auxinas Dispostos em Ambiente Aberto

O efeito da luz branca sobre os materiais foi estudado em um período de 90 dias, monitorando além de alterações na estrutura basal dos HDLs e SBLs por meio de análises de DRXP, como também, por meio de quantificações realizadas por espectroscopia UV-Vís para quantificação das auxinas, e absorção atômica para quantificação dos cátions metálicos. Para este estudo, 2000 mg de material foram colocados em uma placa de Petri e expostos a luz em ambiente aberto sob condições normais de temperatura e pressão.

3.3.7 Estudo da Liberação “*in Vitro*” das Auxinas Intercaladas

Para este estudo foi utilizado uma incubadora SHAKER refrigerada SL-223 SOLAB programada com rotação de 60,4 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os experimentos foram conduzidos em triplicata, onde uma massa de $10 \text{ mg} \pm 0,2$ de filme foi suspenso em um erlenmeyer contendo 0,1 L de solução extratora. Duas soluções extratoras foram analisadas, uma solução com $\text{pH} = 5,0$ e outra com $\text{pH} = 7,0$. Esse estudo de liberação tinha por finalidade simular o comportamento dos materiais quando em contato com o solo.

O estudo foi conduzido durante 8 horas, sendo que alíquotas de $5,0 \times 10^{-3}$ L foram retiradas em intervalos inicialmente a cada 15 minutos na primeira hora, e posteriormente a cada hora até de completar as 8 horas, as amostras foram filtradas em microfiltros de seringa ($0,45 \mu\text{m}$) e armazenadas em tubos Falcon para análise conforme descrito no Item 3.4.3. A cada retirada de uma alíquota na amostra, um volume de $5,0 \times 10^{-3}$ L de extrator era adicionado ao volume final do erlenmeyer.

3.3.8 Forma de Análises dos Resultados

Para confirmar se houve a formação de compostos lamelares nos materiais sintetizados, foi utilizada a técnica de DRXP, em que esta fornece informações importantes como a pureza de fase, a orientação e a estrutura do cristal. Um padrão de difração de raios X de HDL existente no banco de dados Power Diffraction Files, foi utilizado como composto modelo para destacar os picos basais ($00l$) presentes, que ajudam a identificar a sequência de empilhamento das lamelas dos HDLs obtidos. Para os SBLs, a comparação foi feita comparando-se dados reportados da literatura para a sequência de empilhamento das lamelas. Todos os materiais foram comparados com um padrão puro da auxina presente em sua estrutura. As distâncias interlamelares foram calculadas a partir dos valores de 2θ utilizando a equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

onde n representa a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} se refere ao espaçamento interlamelar do pico e θ o ângulo de Bragg determinado pelo pico de difração.

A caracterização por meio da espectroscopia na região do infravermelho teve como objetivo identificar diferentes tipos de ligação química entre átomos devido aos tipos de deformações, sejam elas rotacionais ou vibracionais, que absorvem energia em uma determinada frequência, e, determinar a presença ou ausência de compostos orgânicos e inorgânicos.

A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para determinação da quantidade de auxinas em cada material através da absorção fornecida pelo equipamento, com isso, os valores obtidos foram convertidos em concentração devido a construção da curva padrão de ANA e AIB, que foi realizada a partir de diluições das respectivas soluções com concentração inicial de $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Os cátions metálicos presentes em cada material foram quantificados pela espectroscopia de absorção atômica. Para essa quantificação foram construídas curvas padrão para cada metal, e as absorções obtidas foram convertidas em concentração.

3.4 Bioensaios em Casa de Vegetação

3.4.1 Preparação do Bioensaio para Avaliação do Enraizamento da Cana-de-Açúcar Tratada com Diferentes Recobrimentos e Concentrações de Auxinas

Com o intuito de avaliar o comportamento dos materiais frente ao enraizamento da cana-de-açúcar, para cada tratamento com auxina foi realizado um bioensaio que continha 8 tratamentos com 4 repetições cada, conforme descrito a seguir. Ao final do experimento, foram avaliados diversos parâmetros para a condução da análise estatística na determinação da concentração ótima de cada regulador e no recobrimento mais efetivo para o desenvolvimento dos brotos de cana-de-açúcar.

3.4.1.1 Avaliação do Enraizamento da Cana-De-Açúcar Utilizando Ácido 1-Naftalenoacético e Gel a Base de Alginato e Laponita RD®

Para este experimento os minitoletes de cana-de-açúcar, previamente segmentados em estruturas com volume aproximado de 56 cm³, foram tratados de duas formas distintas e tiveram o mesmo tempo de contato com suas respectivas soluções conforme descrito abaixo. Sendo 4 tratamentos com diferentes concentrações de ANA em solução aquosa, ou seja, de forma isolada e 4 tratamentos com as mesmas concentrações de ácido incorporadas ao revestimento a base de alginato e Laponita RD® que foi sintetizado conforme o descrito no Item 3.2.4 dos materiais e métodos.

Segundo Gill et al., (2006), e de Castro et al., (2020), concentrações acima de 5 mg·L⁻¹ desse biorregulador no meio não favorecem a formação das raízes e podem levar a formação de calos e, dessa forma foram escolhidas as seguintes concentrações para a condução desse estudo: 0 mg·L⁻¹, 5 mg·L⁻¹, 0,05 mg·L⁻¹ e 0,0005 mg·L⁻¹ de ANA. Os minitoletes de cana-de-açúcar tratados com solução aquosa ficaram imersos durante 15 minutos e em seguida retirados e colocados em repouso, enquanto, os minitoletes tratados com o gel foram, após os 15 minutos retirados da solução e imersos posteriormente em uma solução de Ca(NO₃)₂ 5,0% durante 1 minuto, para a formação dos revestimento e, em seguida, retirados e colocados em repouso. Os tratamentos foram denominados conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição dos tratamentos que serão utilizados para determinação da concentração ideal de ANA em solução aquosa e no gel sintetizado.

Nome	Descrição do tratamento
T1	Controle
T2	5 mg·L ⁻¹ de ANA
T3	0,05 mg·L ⁻¹ de ANA
T4	0,0005 mg·L ⁻¹ de ANA
T5	Gel de alginato e Laponita RD [®] (Alg-Lap)
T6	Alg-Lap + 5 mg·L ⁻¹ de ANA
T7	Alg-Lap + 0,05 mg·L ⁻¹ de ANA
T8	Alg-Lap + 0,0005 mg·L ⁻¹ de ANA

Decorridas 24 horas em repouso para secagem do excesso de água foram colocados em vasos com capacidade de 5,0 dm³ de solo. O solo utilizado para este experimento foi extraído próximo a uma área já cultivada e apresenta as seguintes propriedades químicas: pH (CaCl₂) 5,5; P (res) 64 mg·dm⁻³; S-SO₄⁻ 6,0 mg·dm⁻³; K 0,30 cmolc·dm⁻³; Ca 4,9 cmolc·dm⁻³; Mg 0,8 cmolc·dm⁻³; Al 0,0 cmolc·dm⁻³; H + Al 3,56 cmolc·dm⁻³; M. O. 35,0 g·dm⁻³ e C. O. 20,3 ·dm⁻³. O experimento foi avaliado durante 60 dias e, conduzido em casa de vegetação. Ao final, foram avaliados os seguintes parâmetros: biometria vegetal da parte aérea e das raízes e os açúcares solúveis.

3.4.1.2 Avaliação do Enraizamento da Cana-De-Açúcar Utilizando Ácido Indol-3-Butírico e Gel a Base de Hectorita

Os minitoletes utilizados neste experimento seguiram as mesmas características descritas para os ensaios anteriores, sendo 4 tratamentos com concentrações diferentes de AIB em solução aquosa e mais 4 tratamentos com as diferentes concentrações do biorregulador incorporado ao gel de Laponita RD[®] que foi sintetizado conforme descrito no Item 3.2.2 dos materiais e métodos.

De acordo com Mustafa et al., (2016), quando adicionados em altas concentrações como por exemplo, 10 mg·L⁻¹, o AIB parece suprimir o alongamento das raízes e, dessa forma três concentrações abaixo dessa faixa foram selecionadas para realização do bioensaio, sendo elas: 0 mg·L⁻¹, 5 mg·L⁻¹, 0,05 mg·L⁻¹ e 0,0005 mg·L⁻¹ de AIB. O tratamento dos minitoletes de cana-de-açúcar foi procedido conforme descrito acima desta metodologia, se diferenciando apenas no gel utilizado para o recobrimento do minitolete. Os tratamentos foram nomeados conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Descrição dos tratamentos utilizados para determinação da concentração ideal de AIB em solução aquosa e no gel sintetizado.

Nome	Descrição do tratamento
T1	Controle
T2	5 mg·L ⁻¹ de AIB
T3	0,05 mg·L ⁻¹ de AIB
T4	0,0005 mg·L ⁻¹ de AIB
T5	Gel de Laponita RD [®] (Lap)
T6	Lap + 5 mg·L ⁻¹ de AIB
T7	Lap + 0,05 mg·L ⁻¹ de AIB
T8	Lap + 0,0005 mg·L ⁻¹ de AIB

Após 24 horas em repouso para secagem, os minitoletes foram colocados em vasos com capacidade de 5,0 dm³ de solo e avaliados durante 60 dias, sendo o estudo também conduzido em casa de vegetação. O solo utilizado para este experimento foi extraído próximo a uma área já cultivada e apresenta as seguintes propriedades químicas: pH (CaCl₂) 5,5; P (res) 64 mg·dm⁻³; S-SO₄⁻ 6,0 mg·dm⁻³; K 0,30 cmolc·dm⁻³; Ca 4,9 cmolc·dm⁻³; Mg 0,8 cmolc·dm⁻³; Al 0,0 cmolc·dm⁻³; H + Al 3,56 cmolc·dm⁻³; M. O. 35,0 g·dm⁻³ e C. O. 20,3 ·dm⁻³. O experimento foi avaliado durante 60 dias e, conduzido em casa de vegetação. Ao final, foram avaliados os seguintes parâmetros: biometria vegetal da parte aérea e das raízes e os açúcares solúveis.

3.4.2 Preparação do Bioensaio em Casa de Vegetação Utilizando Hidróxido Duplos e Sais Básicos Lamelares Intercalados com Auxinas e Incorporados ao Gel de Alginato e Laponita RD[®]

Este bioensaio foi composto por 5 tratamentos com 8 repetições cada, e utilizados vasos com capacidade de 5 dm³. Os materiais analisados foram os minitoletes de cana-de-açúcar envoltos por um revestimento orgânico-inorgânico previamente sintetizado e, que continha matrizes híbridas (HDLs e SBLs) incorporadas ao mesmo. Os materiais utilizados neste bioensaio foram denominados e dispostos conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Descrição dos tratamentos dos minitoletes de cana-de-açúcar utilizando diferentes matrizes híbridas orgânicas-inorgânicas incorporadas ao revestimento a base de alginato e Laponita RD[®].

Nome	Descrição do tratamento
T1	Controle
T2	Alg-Lap-Zn ₃ Al-ANA-HDL
T3	Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL
T4	Alg-Lap-Zn ₃ Al-AIB-HDL
T5	Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL

Para o plantio cada vaso continha aproximadamente 2,75 dm³ de latossolo vermelho distrófico (EMBRAPA SOLOS, 2018) e, em seguida, 2 minitoletes encapsulados como descrito

acima foram colocados em cada vaso e, por cima dos minitoletes colocados mais $0,75 \text{ dm}^3$ de solo. O solo utilizado para este experimento foi extraído próximo a uma área já cultivada e apresenta as seguintes propriedades químicas: pH (CaCl_2) 5,5; P (res) $64 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; S- SO_4^- $6,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$; K $0,30 \text{ cmolc}\cdot\text{dm}^{-3}$; Ca $4,9 \text{ cmolc}\cdot\text{dm}^{-3}$; Mg $0,8 \text{ cmolc}\cdot\text{dm}^{-3}$; Al $0,0 \text{ cmolc}\cdot\text{dm}^{-3}$; H + Al $3,56 \text{ cmolc}\cdot\text{dm}^{-3}$; M. O. $35,0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ e C. O. $20,3 \cdot\text{dm}^{-3}$.

Decorrido o plantio, foram realizadas avaliações durante 75 dias e, ao final do experimento, parâmetros como biometria vegetal da parte aérea e das raízes, as trocas gasosas, o teor dos pigmentos foliares e o açúcares solúveis foram analisados a partir de testes estatísticos.

3.5 Biometria Vegetal: Análise de Parte Aérea e Raízes

A altura das plantas foi medida em intervalos preestabelecidos e ao final do experimento, usando para avaliação uma fita métrica automática (cm). Ao fim do experimento, brotos dos minitoletes (folhas e caule) foram coletados e pesados em uma balança de precisão ($\pm 0,01 \text{ g}$) para determinação da matéria fresca (g) das amostras. Após esse procedimento, os brotos foram colocados em sacos de papel e deixados em uma estufa com ventilação de ar a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 72 horas, a fim de obter a massa seca da parte aérea (g).

Após análises relacionadas a parte aérea dos brotos, as raízes foram retiradas dos vasos e lavadas em água corrente para eliminar o excesso de solo. Em seguida, foram secas em papel toalha. Foram dispostas diretamente sobre um scanner (Scanjet 200 Flatbed, Hewlet Packard) e digitalizadas com uma resolução de 300 dpi. As imagens resultantes foram analisadas pelo software SAFIRA[®] (Stonway, São Carlos, SP, Brasil) com objetivo de estimar a área superficial e o volume radicular. Posteriormente, as raízes foram armazenadas em sacos de papel e deixados em uma estufa com ventilação de ar a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 72 horas e pesadas após esse período para determinação da matéria seca das raízes.

3.6 Análises Fisiológicas: Trocas Gasosas

A medida de trocas gasosas foliares foram realizadas entre 14 e 15 horas, com o auxílio de sistema portátil de fotossíntese (LI-6400XT; LI-COR Inc., Lincoln, NE, EUA) tendo medidas de trocas gasosas sob radiação fotossintética ativa saturante (Q) de $2000 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1})$, pressão de CO_2 do ar de 40 Pa e fluxo de ar de $300 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir desta análise foram obtidos os dados de assimilação de CO_2 nas folhas (A), condutância estomática (g_s), pressão interna de CO_2 (C_i) e a transpiração foliar (E), além das variáveis: eficiência no uso da água

($WUE_i = A/E$) e efetividade na carboxilação instantânea (A/C_i), estimadas pelos dados obtidos previamente.

3.7 Análises Bioquímicas: Teor de Pigmentos e Açúcares Solúveis (° Brix)

Durante a fase vegetativa, entre a formação de terceira ou quarta folha do broto totalmente desenvolvida em cada vaso foi removida. Dessa folha foi retirada uma massa de aproximadamente 100 mg para realização da análise de pigmentos foliares e, em seguida, a quantidade pesada em balança analítica foi depositada em um tubo Falcon de 0,015 L contendo solução de 0,01 L de acetona 80% (V/V). Estes tubos foram envoltos em papel alumínio e mantidas no escuro por 72 horas (MACEDO; ARAÚJO; CASTRO, 2013) para a completa extração de pigmentos fotossintéticos como a clorofila *a*, clorofila *b*, clorofila total e carotenoides. Ao final da extração dos pigmentos a amostra foi analisada em espectrofotômetro (PerkinElmer Lambda 25). As absorvâncias foram determinadas nos seguintes comprimentos de onda: 645 e 663 para determinação da clorofila *a* e clorofila total e, 470 nm para os carotenoides. (WITHAM et al., 1971; LICHTENTHALER; WELBURN, 1983) Os resultados através da absorvância das amostras foram expressos em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de pigmento no tecido fresco da folha.

Um dos principais impactos da cultura da cana-de-açúcar na economia, se deve a sua capacidade de armazenar concentrações significativas de sacarose, a qual está vinculada a três importantes agroindústrias: açúcar, álcool e aguardente (OMETTO, 2000). Portanto, quantificar a sacarose é importante para verificar a quantidade de sólidos solúveis, pois eles favorecem o processo de brotação dos minitoletes de cana-de-açúcar.

Sendo assim, para mensurar a quantidade de sólidos solúveis presente nas amostras, foi utilizado o método refratométrico, no qual com o auxílio de um refratômetro digital, foram colocadas amostras sobre o prisma do equipamento. Após as leituras das amostras, os índices de refração foram obtidos e com o auxílio da escala Brix, a quantidade de açúcar presente em 100 g de solução foi determinada (MORAES, 2006).

3.8 Análise Estatística

Os dados obtidos a partir dos bioensaios realizados tiveram a normalidade dos erros avaliados pelo teste *t* (LSD) a 5% de probabilidade, com o auxílio do software Sisvar 5.6 (FERREIRA, 2011). As comparações foram feitas por análise de variância ANOVA com esquema fatorial simples com transformação dos dados avaliados conforme necessário. Todos

os tratamentos seguiram um esquema fatorial simples em delineamento experimental do tipo inteiramente casualizado com repetições determinadas de acordo com cada experimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos, esta seção será dividida em:

1. Caracterização dos materiais lamelares em forma de pó, onde serão apresentados os difratogramas e espectros FTIR-ATR dos materiais.

2. Caracterização dos revestimentos sintetizados com materiais lamelares incorporados utilizadas para o bioensaio, apresentando difratogramas, espectros FTIR-ATR, estudos de liberação “*in vitro*” de reguladores de crescimento presentes nesses materiais.

3. Análise dos bioensaios em casa de vegetação utilizando parâmetros estatísticos.

4.1 Caracterização dos Materiais Lamelares Intercalados com Biorreguladores

4.1.1 Hidróxido Duplo Lamelar de Zinco e Alumínio Intercalado com Ácido 1-Naftalenoacético

A Figura 7 apresenta os padrões de difração de raios X para o Zn₃Al-ANA-HDL sintetizado e após o estudo de estabilidade química do regulador quando intercalado na matriz hospedeira (Figura 7b a 7e). O difratograma do ANA puro é apresentado na Figura 7(a). Este padrão de difração é correspondente a um material cristalino como reportado por de Castro et al., (2020).

Utilizando a equação de Bragg e os valores médios de 2θ dos picos basais (001), (003), (006) e (009) encontrou-se o valor de espaçamento basal de 19,44 Å, e de espaçamento interlamelar de 14,64 Å, coincidindo com os valores reportados por Shifeng et al., (2014). Segundo Liu et al., (2014), este valor do espaçamento basal sugere que os ânions do ácido ANA estejam ordenados de forma que o íon carboxil se ligue às camadas inferiores e superiores do HDL. Nos difratogramas é possível notar a presença de picos basais intensos e “finos” demonstrando que os HDLs sintetizados possuem uma boa estrutura organizacional e pureza de fase.

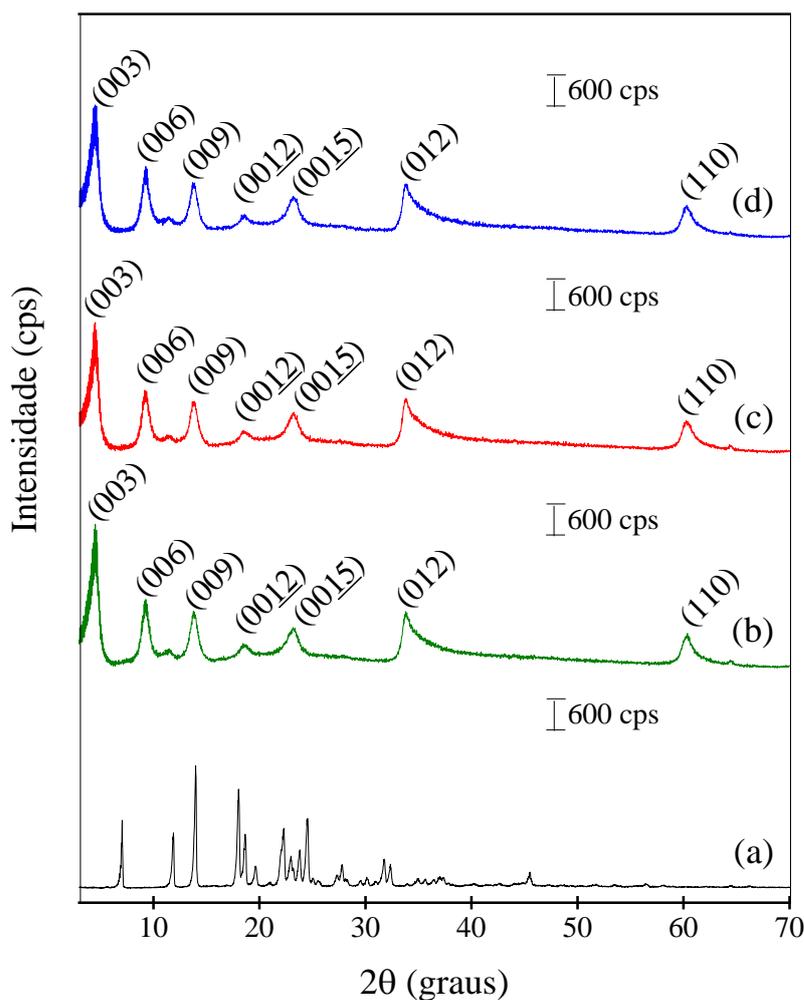


Figura 7. Difratomogramas para: (a) ANA, (b) Zn_3Al -ANA-HDL, (c) Zn_3Al -ANA-HDL após 30, (d) Zn_3Al -ANA-HDL após 90 dias sob exposição a luz.

A partir disso, é possível verificar que quando exposto à luz, o material sintetizado (Figura 7(c), 7(d)) apresentou mudanças poucos significativas nos perfis dos padrões de difração, apenas uma redução na intensidade quando comparados com a Figura 7(b). Desta maneira é possível afirmar que o regulador de crescimento quando intercalado em uma matriz hospedeira apresenta um grau de estabilidade química satisfatório quando exposto em ambientes abertos.

A porcentagem inicial de intercalação do ANA no HDL, determinada por espectrofotometria UV-Vis foi de 36,4%. Com a exposição do material a luz branca em ambiente aberto a porcentagem de ANA no HDL foi reduzida para 20,4% após 90 dias. Esta redução na porcentagem do biorregulador intercalado, aliada a diminuição na intensidade dos picos basais (00 l) sugere uma degradação do composto orgânico no material intercalado após a exposição a luz branca em ambiente aberto. Além disso, também ocorreu uma diminuição no tamanho médio do cristalito após esta exposição, conforme dados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Tamanho médio de cristalito para os HDLs em estudo.

Amostras	T _c (nm)
Zn ₃ Al-ANA-HDL	95,4
Zn ₃ Al-ANA-HDL após 30 dias	92,7
Zn ₃ Al-ANA-HDL após 90 dias	89,6

Os espectros FTIR-ATR de ANA puro, Zn₃Al-ANA-HDL e Zn₃Al-ANA-HDL após 90 dias em ambiente aberto são apresentados na Figura 8.

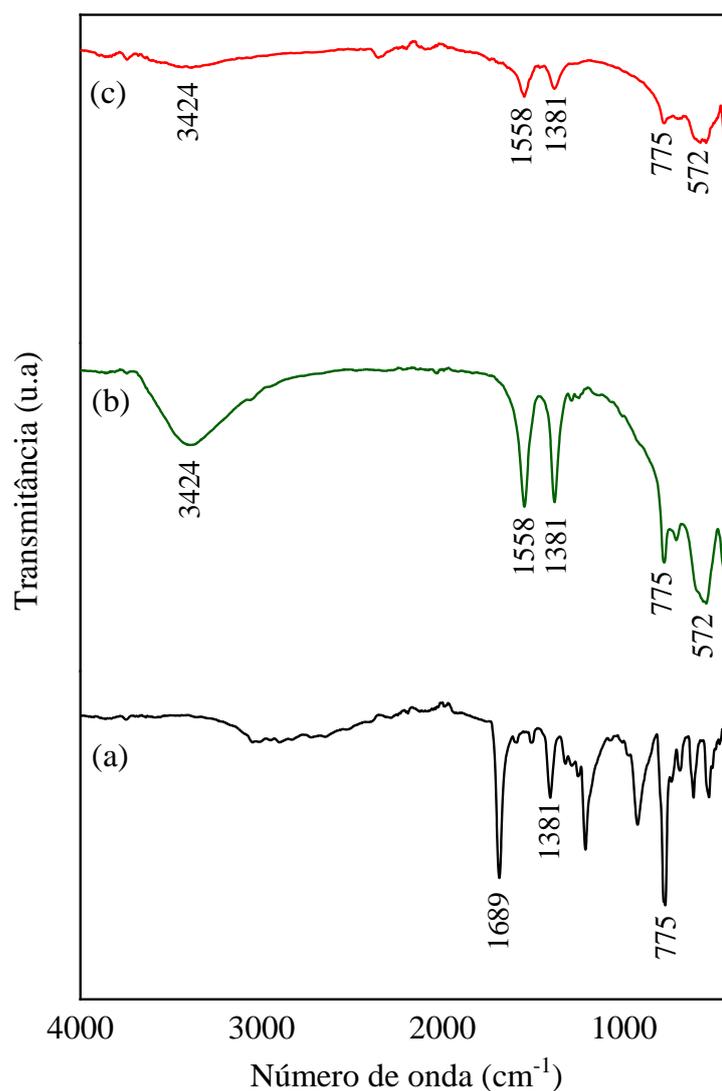


Figura 8. Espectros de FTIR-ATR para: (a) ANA, (b) Zn₃Al-ANA-HDL e (c) Zn₃Al-ANA-HDL após 90 dias em exposição.

Para o ANA puro, Figura 8(a), a banda situada em 1689 cm⁻¹ é característica de uma vibração de alongamento de C=O do ácido carboxílico, enquanto a banda presente em 1381 cm⁻¹ se refere ao alongamento simétrico do grupo carboxilato (BIN HUSSEIN et al., 2002a, 2002b). Essa banda também pode se referir à absorção da ligação C=C presente no anel aromático da

estrutura (LIU et al., 2014). Por fim, a banda observada em 775 cm^{-1} provém de uma vibração de alongamento fora do plano da ligação C-H presente no anel aromático (LIU et al., 2014).

Na Figura 8(b) e (c) são mostrados os espectros referentes ao $\text{Zn}_3\text{Al-ANA-HDL}$ e $\text{Zn}_3\text{Al-ANA-HDL}$ após 90 dias em ambiente aberto, respectivamente. Ambos apresentam as mesmas bandas, sendo em 3424 cm^{-1} uma banda referente às vibrações de estiramento O-H (BIN HUSSEIN et al., 2002a, 2002b; LIU et al., 2014). A banda presente em 1558 cm^{-1} está associada a vibração de alongamento de C=O do ácido carboxílico após o processo de ionização do ANA quando intercalado no HDL (BIN HUSSEIN et al., 2002a). É possível observar também a presença de bandas em 572 cm^{-1} que são associadas aos alongamentos das ligações entre metal-oxigênio (M-O) presentes nas lamelas do HDL sintetizado (TRONTO et al., 2013). A diminuição na intensidade das bandas na Figuras 8(c) pode estar relacionada à uma possível oxidação dos compostos devido a exposição do material em ambiente aberto.

Tabela 5. Atribuição das bandas para ANA, $\text{Zn}_3\text{Al-ANA-HDL}$ e $\text{Zn}_3\text{Al-ANA-HDL}$ após 90 dias.

ANA		$\text{Zn}_3\text{Al-ANA-HDL}$		$\text{Zn}_3\text{Al-ANA-HDL}$ após 90 dias	
Ligação	Nº de onda (cm^{-1})	Ligação	Nº de onda (cm^{-1})	Ligação	Nº de onda (cm^{-1})
C=O	1689	O-H	3424	O-H	3424
C=O	1381	C=O	1558	C=O	1558
C-H	775	C=O	1381	C=O	1381
-	-	C-H	775	C-H	775
-	-	M=O	572	M=O	572

4.1.2 Sal Básico Lamelar de Zinco e Cobre Contendo Ácido 1-Naftalenoacético

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas para ANA puro, $\text{ZnCu-NO}_3\text{-SBL}$ e ZnCu-ANA-SBL .

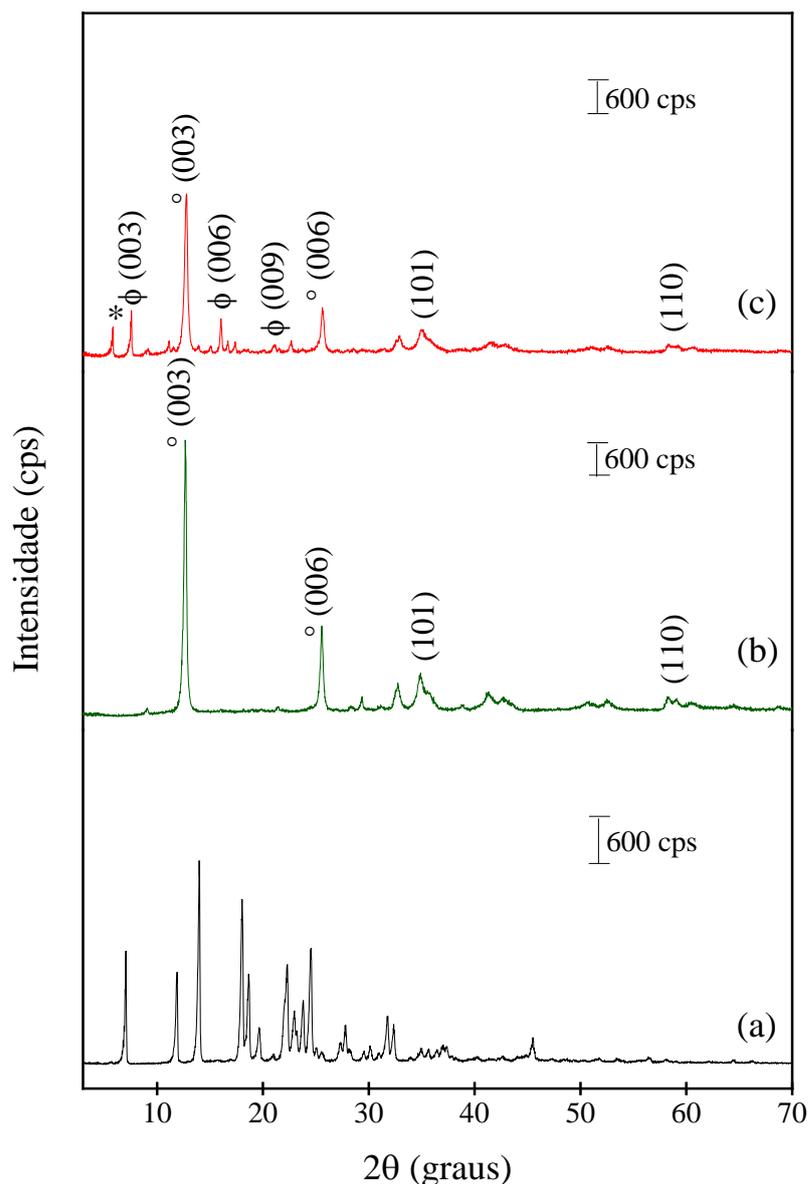


Figura 9. Difratogramas para: (a) ANA, (b) ZnCu-NO₃-SBL, (c) ZnCu-ANA-SBL.

O difratograma do ANA puro é apresentado na Figura 9(a). Este padrão de difração é correspondente a um material cristalino como reportado por de Castro et al., (2020). O difratograma para o ZnCu-NO₃-SBL é exibido na Figura 9(b), para este material, o espaçamento basal, calculado utilizando a equação de Bragg com os valores de 2θ , dos picos basais (00 l), representados com o símbolo (°), foi de 7,00 Å. Este valor é correspondente a valores reportados na literatura descritos por Meyn et al., (1993).

Para o difratograma da Figura 9(c) é possível observar que houve uma redução na intensidade dos picos basais referentes à intercalação de íons nitrato, e também a inserção de novos picos e, isso indica que houve uma troca parcial entre os íons envolvidos no processo de troca aniônica (nitrato e ANA). Neste mesmo difratograma, os picos harmônicos referentes a

intercalação do ANA são marcados com (Φ), e o valor da distância basal encontrada para a intercalação desse ânion foi de 11,62 Å.

De acordo com Newman (1999), os ânions nitrato que estão localizados entre as lamelas e não estão envolvidos na coordenação dos cátions são facilmente trocados por ânions orgânicos. E, segundo Hwang et al., (2001) a intercalação de moléculas orgânicas nos espaços entre as lamelas leva a uma expansão do espaçamento basal de acordo com o seu tamanho molecular e seu arranjo geométrico. O processo de troca ocorre devido a associação relativamente fraca do nitrato intercalado entre as lamelas, ou seja, essa troca ocorre principalmente devido a densidade de carga dos ânions envolvidos na reação.

Na Figura 10 são apresentados os difratogramas do ZnCu-ANA-SBL após os diferentes intervalos de exposição a luz branca em ambiente aberto.

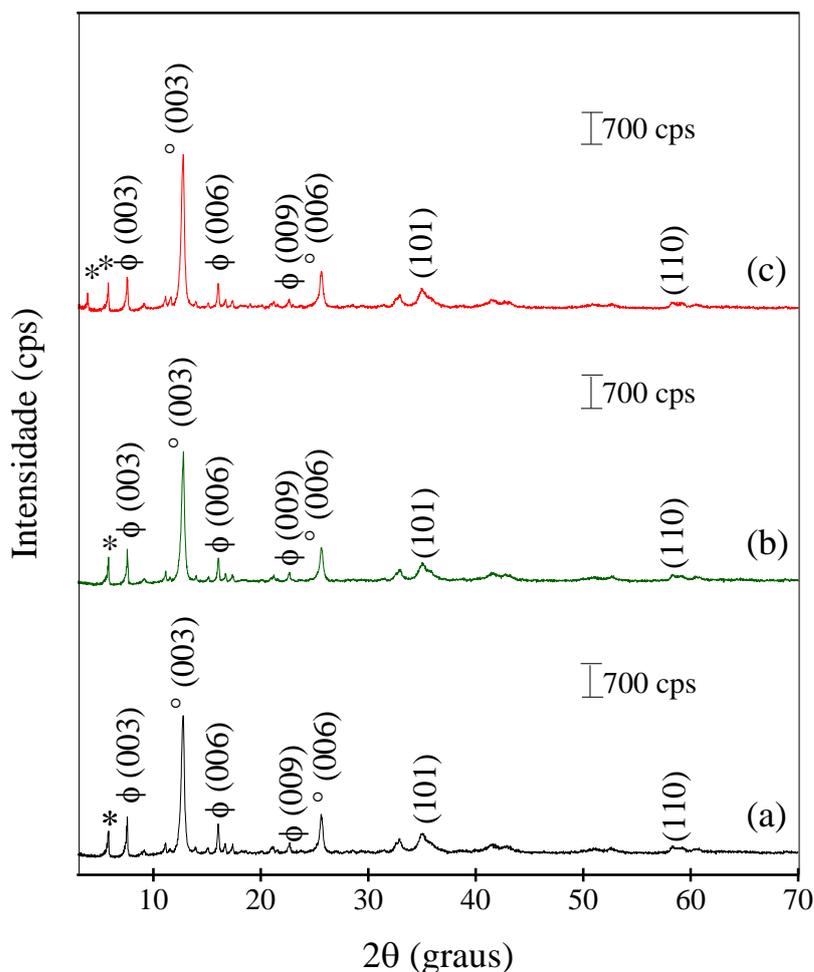


Figura 10. Difratogramas para: (a) ZnCu-ANA-SBL, (b) ZnCu-ANA-SBL após 30, (c) ZnCu-ANA-SBL após 90 dias sob exposição a luz.

Observa-se na Figura 10 que o aumento no tempo de exposição, não mudou significativamente os perfis dos padrões de difração, apresentando apenas uma diminuição na intensidade dos picos relacionados à intercalação do regulador de crescimento (Φ (00 l)).

Inicialmente, a porcentagem de ANA intercalado entre as lamelas do SBL, determinada por espectrofotometria UV-Vis foi de 23,9%. Com a exposição do material a luz branca em ambiente aberto, o percentual de biorregulador no SBL foi reduzido para 22,3% após 90 dias. Esta redução na porcentagem de ANA intercalado, aliada a diminuição dos picos basais (Φ (00 l)) sugere um menor percentual de degradação do composto orgânico no material intercalado após a exposição a luz branca em ambiente aberto. Além disso, também ocorreu uma diminuição no tamanho médio do cristalito do SBL após a exposição, conforme dados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Tamanho médio de cristalito para os SBLs em estudo.

Amostras	Tc (nm)
ZnCu-ANA-SBL	569,2
ZnCu-ANA-SBL após 30 dias	563,1
ZnCu-ANA-SBL após 90 dias	545,1

Os espectros FTIR-ATR de ZnCu-NO₃-SBL, ANA puro, ZnCu-ANA-SBL e ZnCu-ANA-SBL após 90 dias em ambiente aberto são apresentados na Figura 11.

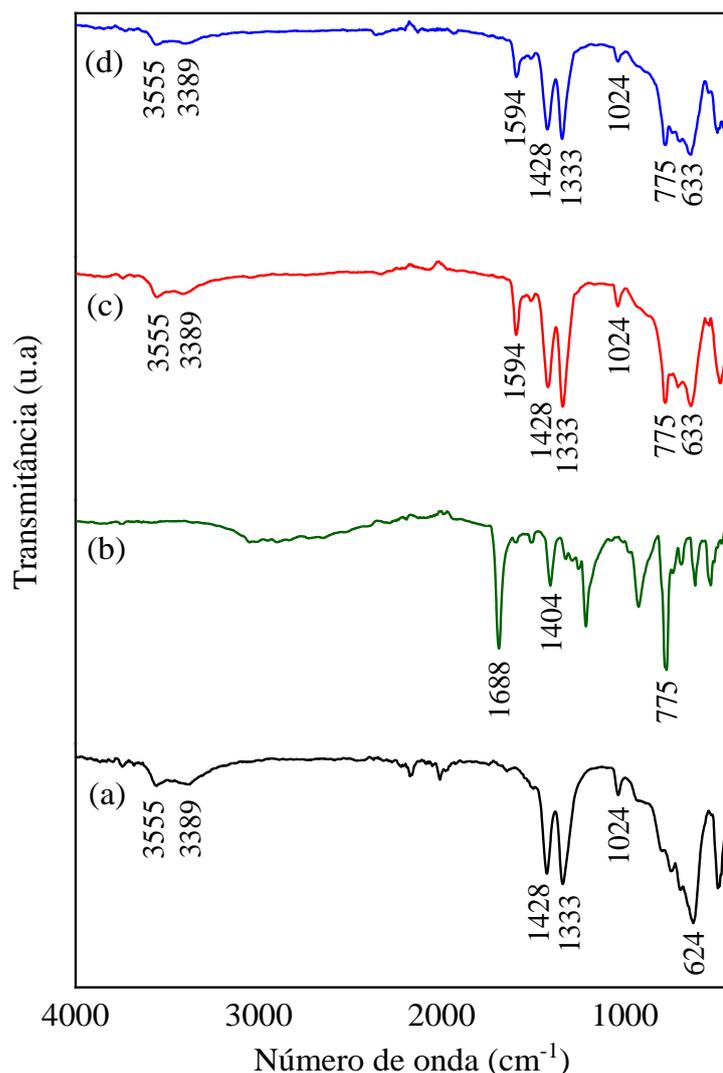


Figura 11. Espectros de FTIR-ATR para: (a) ZnCu-NO₃-SBL precursor da troca iônica, (b) ANA, (c) ZnCu-ANA-SBL e (d) ZnCu-ANA-SBL após 90 dias de exposição.

O espectro de FTIR-ATR do precursor da troca aniônica, ZnCu-NO₃-SBL, é apresentado na Figura 11(a). As bandas observadas entre 3600 e 3300 cm⁻¹ correspondem as vibrações de estiramento O-H (RAJAMATHI; BRITTO; RAJAMATHI, 2005). A banda de absorção situada em 1428 cm⁻¹ se refere ao alongamento assimétrico do NO₂, já a banda observada em 1333 cm⁻¹ corresponde ao alongamento simétrico de NO₂ (NEWMAN; JONES, 1999). A banda presente em 1024 cm⁻¹ é associada ao alongamento da ligação N-O do grupo O-NO₂ unidentado (NEWMAN; JONES, 1999). Por fim, abaixo de 700 cm⁻¹ estão localizadas diversas banda referentes às vibrações das ligações entre o metal-oxigênio (TRONTO et al., 2013).

Na Figura 11(b), é apresentado o espectro do ANA puro. A banda presente em 1688 cm⁻¹ é característica de uma vibração de alongamento de C=O do -COOH, e a banda situada em 1404 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento simétrico do ácido carboxílico (BIN HUSSEIN et al.,

2002a, 2002b). A banda citada anteriormente também pode se referir à absorção da ligação C=C presente no anel aromático da estrutura (LIU et al., 2014). Por fim, a banda observada em 775 cm^{-1} provém de uma vibração de alongamento fora do plano da ligação C-H presente no anel aromático (LIU et al., 2014).

Os espectros de FTIR do ZnCu-ANA-SBL e do ZnCu-ANA-SBL após 90 dias em ambiente aberto são mostrados na Figura 11(c) e (d). As bandas presentes em 3555 e 3389 cm^{-1} são relacionadas aos modos de vibrações das ligações O-H (RAJAMATHI; BRITTO; RAJAMATHI, 2005). É possível perceber que houve uma intercalação parcial do ANA no SBL, e isso é evidenciado pela banda presente em 1594 cm^{-1} associada a vibração de alongamento de C=O após a desprotonação do ANA para a intercalação entre as lamelas do material (BIN HUSSEIN et al., 2002a, 2002b). A banda situada em 1428 cm^{-1} como citada anteriormente, pode ser associada ao alongamento assimétrico do NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999), como também ao alongamento simétrico da ligação C=O do ácido carboxílico (LIU et al., 2014), já a banda em 1333 cm^{-1} pode ser associada com o alongamento simétrico de NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999). A banda em 1024 cm^{-1} é referente ao alongamento da ligação N-O do grupo O-NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999). Já a banda presente em 775 cm^{-1} é proveniente de uma vibração de alongamento da ligação C-H fora do plano (LIU et al., 2014). Por fim, como na maioria dos materiais lamelares, as bandas situadas abaixo de 700 cm^{-1} são referentes aos alongamentos das ligações entre M-O (TRONTO et al., 2013).

Tabela 7. Atribuição das bandas para ZnCu- NO_3 -SBL, ANA, ZnCu-ANA-SBL e ZnCu-ANA-SBL após 90 dias.

ZnCu- NO_3 -SBL		ANA		ZnCu-ANA-SBL		ZnCu-ANA-SBL após 90 dias	
Ligação	Nº de onda (cm^{-1})	Ligação	Nº de onda (cm^{-1})	Ligação	Nº de onda (cm^{-1})	Ligação	Nº de onda (cm^{-1})
O-H	3555	C=O	1689	-OH	3555	-OH	3555
O-H	3389	C=O	1381	-OH	3389	-OH	3389
O- NO_2	1428	C-H	775	C=O	1594	C=O	1594
O- NO_2	1333	-	-	O- NO_2 e C=O	1428	O- NO_2 e C=O	1428
N-O	1024	-	-	O- NO_2	1333	O- NO_2	1333
M-O	624	-	-	N-O	1024	N-O	1024
-	-	-	-	C-H	775	C-H	775
-	-	-	-	M-O	633	M-O	633

4.1.3 Hidróxido Duplo Lamelar de Zinco e Alumínio Intercalado com Ácido Indol-3-Butírico

O difratograma do composto AIB puro é representado na Figura 12(a). Este padrão de difração é correspondente a um material cristalino como reportado por Abidi et al., (2018). Os difratogramas para o Zn_3Al -AIB-HDLs sintetizados, e após estudo de estabilidade do composto sintetizado são exibidos nos difratogramas da Figura 12 (b, c, d). Os picos basais (00 l), (003), (006), (009) apresentados nos difratogramas, evidenciam a formação de um composto lamelar.

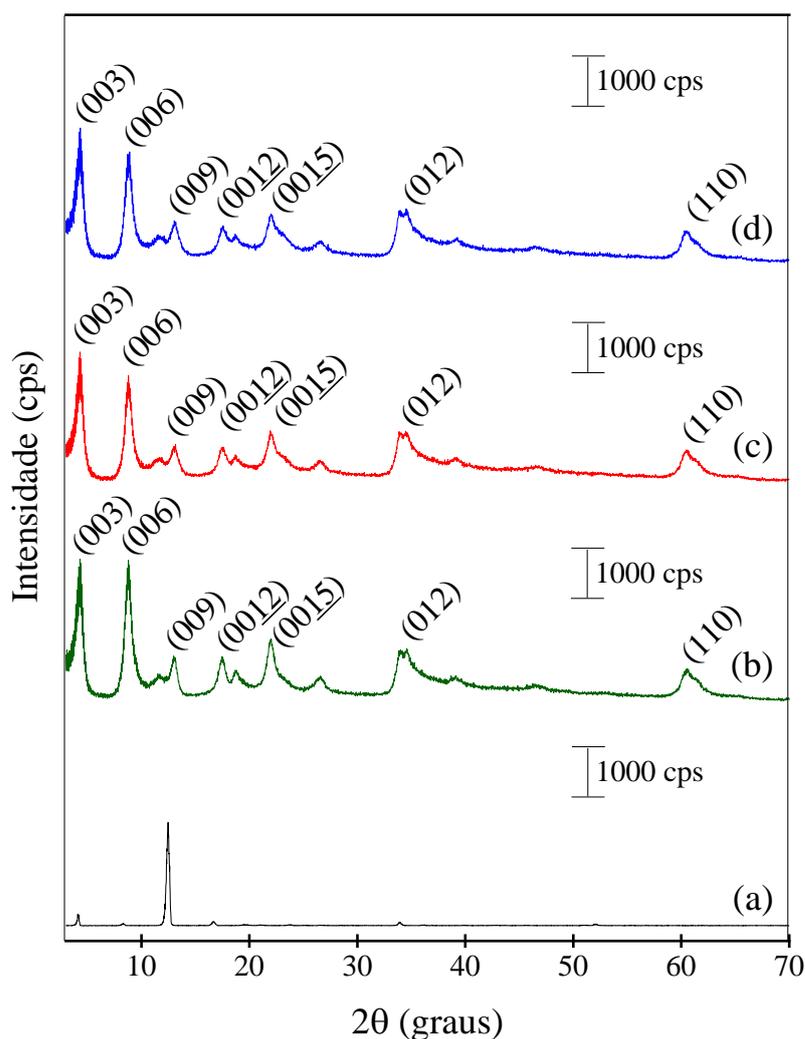


Figura 12. Difratogramas para: (a) AIB, (b) Zn_3Al -AIB-HDL, (c) Zn_3Al -AIB-HDL após 30 e (d) Zn_3Al -AIB-HDL após 90 dias sob exposição a luz.

Para o cálculo da distância basal foi utilizada a equação de Bragg e os valores médios de 2θ dos picos basais, sendo o valor calculado correspondente a 20,52 Å. Este valor está próximo do reportado na literatura por Shifeng et al., (2014) e Qiu, (2009).

Analisando os difratogramas da Figura 12 (c), (d), nota-se que, mesmo quando exposto ao ambiente aberto, o HDL sintetizado apresentou mudanças pouco significativas nos perfis dos padrões de difração, apenas uma redução na intensidade do pico (006) em comparação com o difratograma Figura 12 (b).

A porcentagem inicial de intercalação do AIB no HDL sintetizado, determinado por espectrofotometria UV-Vis, foi de 52,6%. Com a exposição a luz branca em ambiente o percentual de AIB entre as lamelas do HDL foi reduzida para 39,8% após o período de 90 dias. Dessa forma, a redução na porcentagem do biorregulador intercalado, aliado à diminuição da intensidade dos picos basais (00 l) sugere uma degradação do composto no material intercalado após a exposição a luz branca em ambiente aberto. Os dados apresentados na Tabela 8 mostram que também houve uma redução no tamanho médio do cristalito após esta exposição.

Tabela 8. Tamanho médio de cristalito para os HDLs em estudo.

Amostras	Tc (nm)
Zn ₃ Al-AIB-HDL	118,1
Zn ₃ Al-AIB-HDL após 30 dias	111,7
Zn ₃ Al-AIB-HDL após 90 dias	107,0

Os espectros FTIR-ATR de AIB, Zn₃Al-AIB-HDL e Zn₃Al-AIB-HDL após 90 dias em ambiente aberto são apresentados na Figura 13.

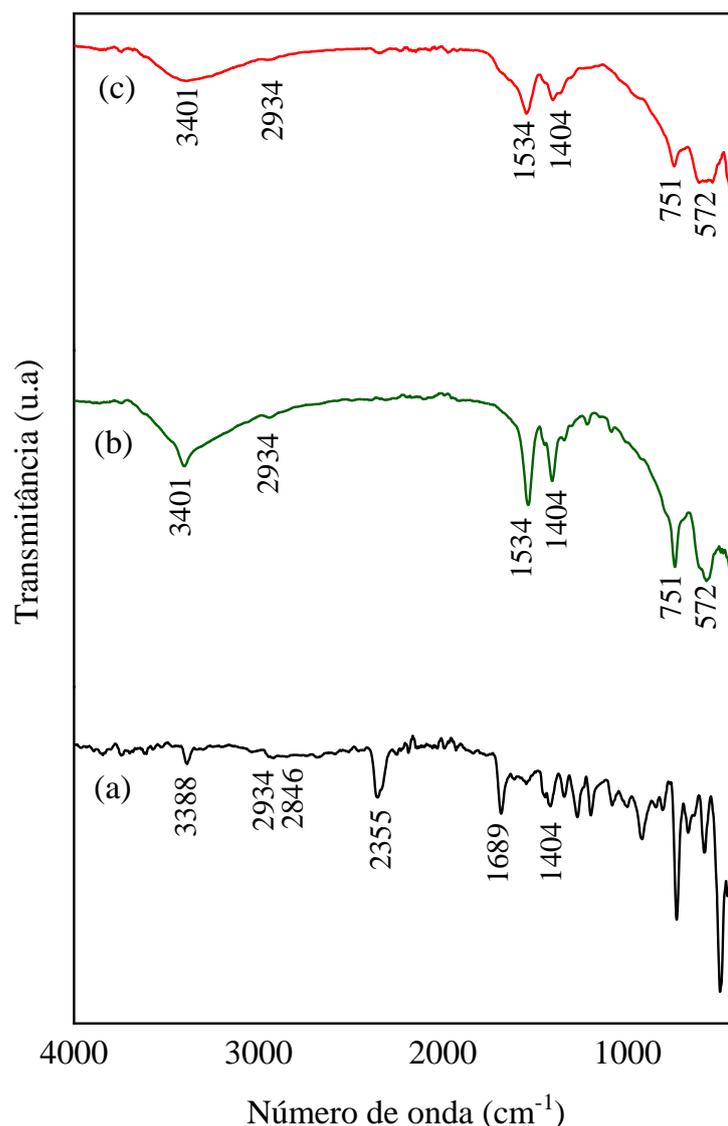


Figura 13. Espectros de FTIR-ATR para: (a) AIB, (b) Zn_3Al -AIB-HDL e (c) Zn_3Al -AIB-HDL após 90 dias em exposição.

Para o AIB puro, Figura 13(a), a banda situada em 3388 cm^{-1} é atribuída a um modo de vibração da ligação N-H presente na estrutura (ZORLU; CAN, 2013). As bandas observadas em 2934 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento alifático das ligações C-H da cadeia butírica (QIU; HOU, 2009). A banda em 2355 cm^{-1} , que apresenta um pico estreito e amplo, está associada a uma deformação axial simétrica da ligação entre C-O da molécula de CO_2 , e esta banda pode ser proveniente de contaminação da amostra antes da análise. Por fim, a banda de absorção em torno de 1689 cm^{-1} é característica das vibrações de alongamento assimétrico C=O, enquanto a banda em 1404 cm^{-1} refere-se as vibrações de alongamento simétrico desta ligação no grupo carboxilato presente na estrutura (QIU; HOU, 2009; ZORLU; CAN, 2013).

Nas Figuras 13(b) e (c) são mostrados os espectros referentes ao Zn₃Al-AIB-HDL e Zn₃Al-AIB-HDL após 90 dias em ambiente aberto, respectivamente e, ambos apresentam as mesmas bandas. A banda em 3401 cm⁻¹ é associada às vibrações de estiramento da ligação entre carbono e oxigênio nas hidroxilas (O-H) (TRONTO et al., 2013). A banda observada em 2934 cm⁻¹ se refere a ligações entre C-H, sendo correspondente a vibrações de alongamento alifático (QIU; HOU, 2009). Em 1534 cm⁻¹ têm-se a banda de absorbância associada a vibração de alongamento de C=O no grupo carboxilato após a ionização do AIB quando o mesmo é inserido entre as lamelas do HDL e, a banda situada em 1404 cm⁻¹ se refere ao alongamento simétrico desse mesmo grupo carboxilato (QIU; HOU, 2009; ZORLU; CAN, 2013). Já a banda em 751 cm⁻¹ provém de uma vibração de uma vibração de alongamento da ligação C-H fora do plano. Por fim, têm-se as bandas abaixo de 700 cm⁻¹ que se referem as ligações entre M-O presentes nas matrizes hospedeiras (TRONTO et al., 2013).

Tabela 9. Atribuição das bandas para AIB, Zn₃Al -AIB-HDL e Zn₃Al -AIB-HDL após 90 dias.

AIB		Zn ₃ Al -AIB-HDL		Zn ₃ Al -AIB-HDL após 90 dias	
Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)
N-H	3388	N-H ou O-H	3401	N-H ou O-H	3401
C-H	2934	C-H	2934	C-H	2934
CO ₂	2355	C=O	1534	C=O	1534
C=O	1689	C-O ou C=C	1404	C-O ou C=C	1404
C-O ou C=C	1404	-CH=CH-	751	-CH=CH-	751
-CH=CH-	751	M=O	572	M=O	572

4.1.4 Sal Básico Lamelar de Zinco e Cobre Contendo Ácido Indol-3-Butírico

Na Figura 14 estão dispostos os difratogramas referentes ao composto AIB puro, SBL precursor intercalado com nitrato e o ZnCu-AIB-SBL. O difratograma do AIB puro é apresentado na Figura 14(a). Este padrão de difração corresponde a um material cristalino como reportado por Abidi et al., (2018).

No difratograma da Figura 14(b), o ZnCu-NO₃-SBL apresenta os picos basais representados com o símbolo (Φ), em 2θ igual a 12,9° e seu harmônico em 25,7°. O valor de espaçamento basal calculado foi de 7,00 Å. Dados da literatura obtidos por Meyn et al., (1993) reportam um espaçamento basal de 6,96 Å.

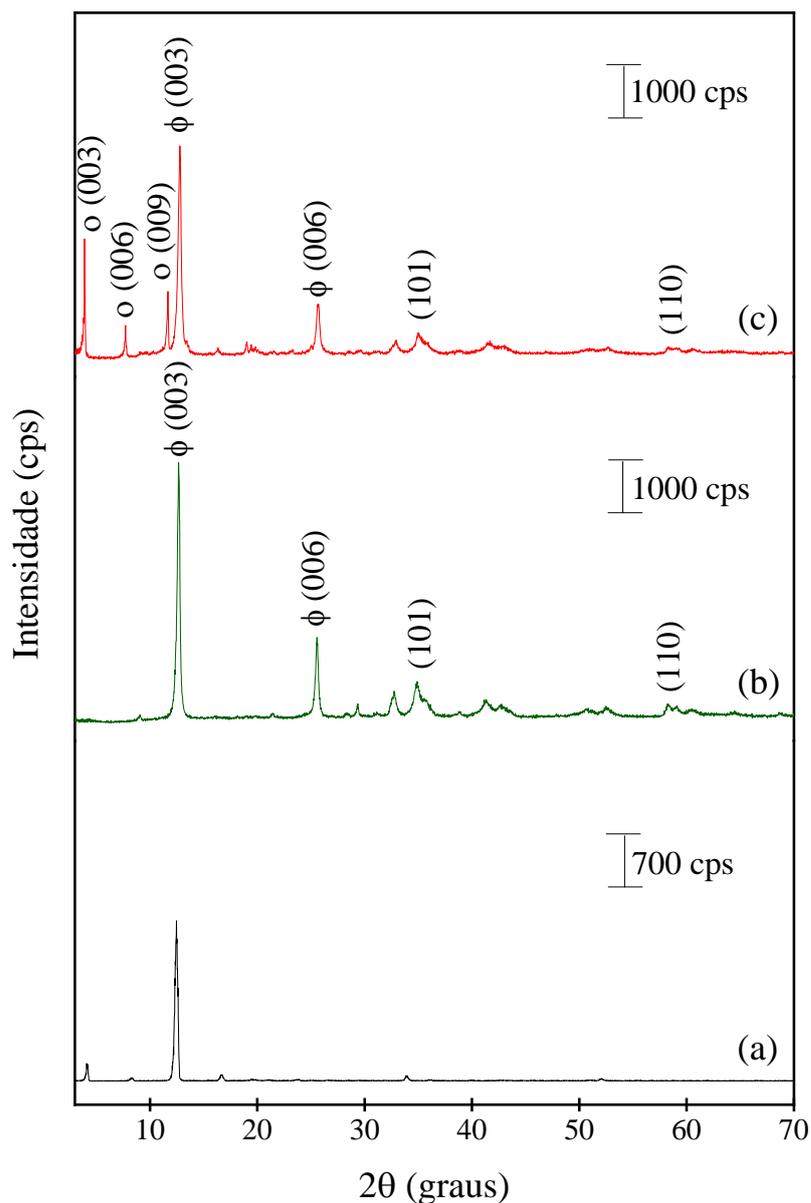


Figura 14. Difratogramas para: (a) AIB, (b) ZnCu-NO₃-SBL, (c) ZnCu-AIB-SBL.

No difratograma da Figura 14(c), houve uma redução parcial na intensidade dos picos marcados com o símbolo (Φ), referentes a intercalação de íons nitrato, que está relacionado ao processo de troca iônica entre os íons nitrato e o AIB. Observando a intensidade desses picos é possível afirmar que houve uma troca parcial entre os ânions envolvidos na reação de troca. O processo de troca parcial pode ser confirmado pelos picos basais presentes em 2θ , iguais a $3,9^\circ$, $7,8^\circ$ e $11,7^\circ$ que fornecem um valor de distância basal de $22,72 \text{ \AA}$. Esse valor está próximo do reportado na literatura por Qiu, (2009) para intercalação de AIB em HDLs.

Na Figura 15 são apresentados os difratogramas relacionados ao ZnCu-AIB-SBL após estudo do material quando exposto à luz em ambiente aberto.

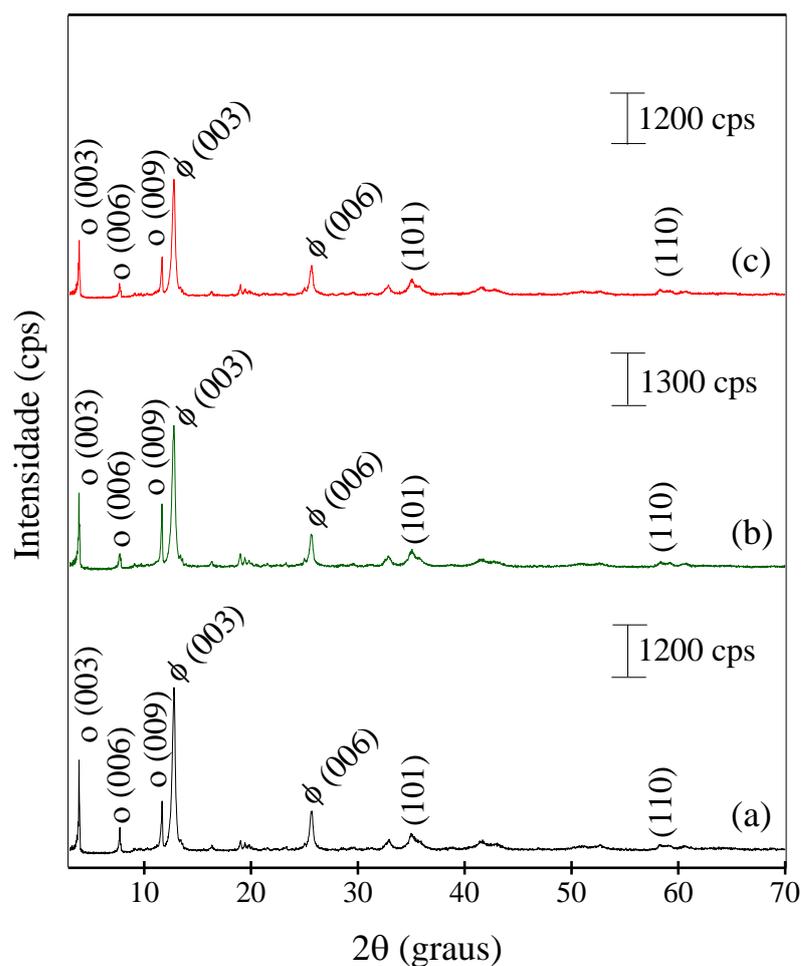


Figura 15. Difratomogramas para: (a) ZnCu-AIB-SBL, (b) ZnCu-AIB-SBL após 30, (c) ZnCu-AIB-SBL após 90 dias sob exposição a luz.

Observando os difratogramas da Figura 15, também é possível observar que, quanto maior o tempo de exposição a um ambiente aberto, não houve mudança significativa nos padrões de difração. Foi observado apenas uma diminuição na intensidade dos picos basais (O (00*l*)), relacionados com a intercalação do regulador de crescimento.

A porcentagem de AIB inicialmente intercalada no SBL, determinada por espectrofotometria UV-Vis, foi de 43,9%. Com a exposição do material a luz branca em ambiente aberto, a porcentagem do biorregulador no SBL foi reduzida para 39,1% após 90 dias. Esta redução na porcentagem de AIB intercalado, aliada a diminuição da intensidade dos picos basais (00*l*) sugere que quando exposto em um ambiente aberto que contém luz branca o composto orgânico presente nas lamelas do material sofre um processo de degradação. Além disso, também ocorreu uma diminuição no tamanho médio do cristalito do material após esta exposição e, esses dados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Tamanho médio de cristalito para o AIB e os HDLs em estudo.

Amostras	Tc (nm)
ZnCu-AIB-SBL	910,3
ZnCu-AIB-SBL após 30 dias	764,9
ZnCu-AIB-SBL após 90 dias	690,6

Os espectros FTIR-ATR de ZnCu-NO₃-SBL, AIB puro, ZnCu-AIB-SBL e ZnCu-AIB-SBL após 90 dias em ambiente aberto são apresentados na Figura 16.

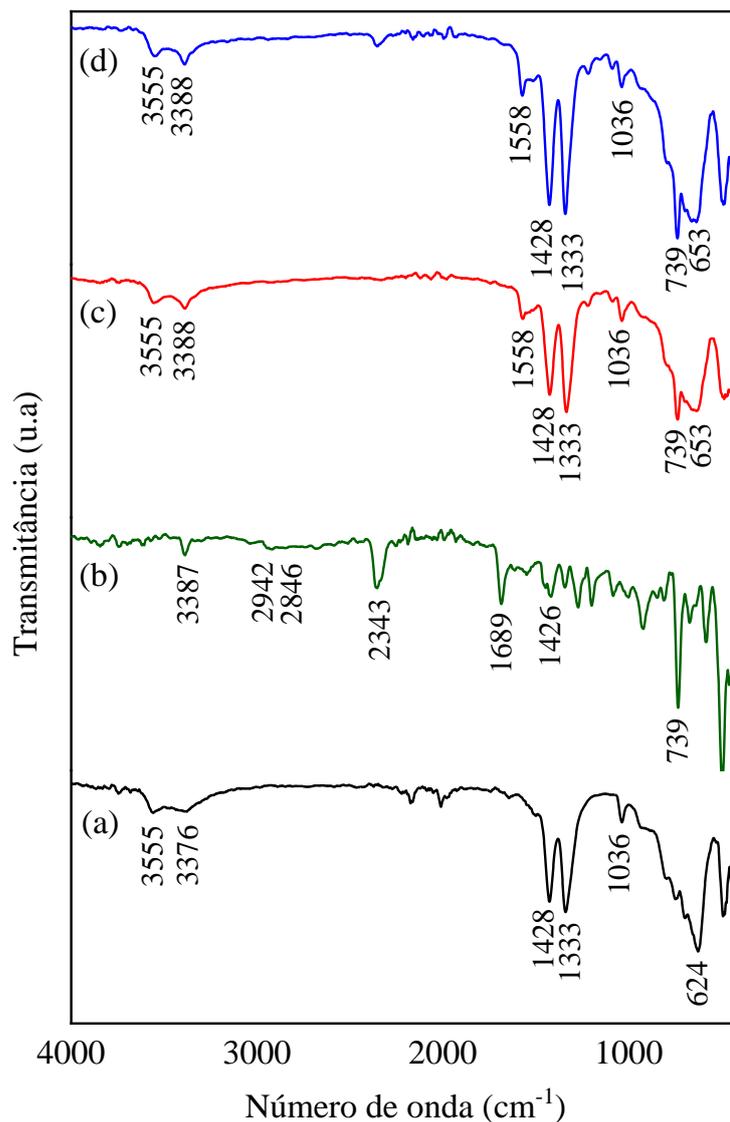


Figura 16. Espectros de FTIR-ATR para: (a) ZnCu-NO₃-SBL precursor da troca iônica, (b) AIB, (c) ZnCu-AIB-SBL e (d) ZnCu-AIB-SBL após 90 dias de exposição.

O espectro de FTIR-ATR do ZnCu-NO₃-SBL, precursor da troca aniônica, é apresentado na Figura 16(a). As bandas situadas em 3555 cm⁻¹ e 3376 cm⁻¹ referem-se a modos vibracionais de estiramento na ligação O-H (RAJAMATHI; BRITTO; RAJAMATHI, 2005). As bandas observadas entre 1300 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹ são características da presença do nitrato

intercalado nas lamelas do SBL, sendo que a banda apresentada em 1428 cm^{-1} é referente ao alongamento assimétrico do NO_2 , enquanto a banda localizada em 1333 cm^{-1} é referente ao alongamento assimétrico de NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999). A banda de absorção presente em 1036 cm^{-1} é associada ao alongamento da ligação entre o nitrogênio e o oxigênio (N-O) do grupo O- NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999). E, por fim, a banda situada em 489 cm^{-1} é associada a vibrações das ligações entre o metal (Zn ou Cu) e o oxigênio (TRONTO et al., 2013).

Na Figura 16(b) têm-se o espectro do AIB puro e as principais bandas são situadas em 3387 , 2934 , 2846 , 2343 , 1689 , e 1404 cm^{-1} . A banda observada em 3387 cm^{-1} provém a um modo de vibração da ligação entre N-H na estrutura (ZORLU; CAN, 2013). Em 2942 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} têm-se bandas referente a modos vibracionais de alongamento das ligações C-H da cadeia alifática (QIU; HOU, 2009). A banda situada em 2343 cm^{-1} pode ser associada a uma possível deformação axial simétrica da molécula de CO_2 , e a mesma pode ser proveniente de uma contaminação do material. Por último, as bandas de absorção em 1689 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} são referentes as vibrações de alongamento assimétrico e simétrico da ligação C=O do grupo carboxilato presente na estrutura (QIU; HOU, 2009; ZORLU; CAN, 2013).

Após o processo de troca aniônica é possível observar que não houve uma troca total do íon nitrato pelo AIB, e sim parcial. Isso pode ser observada através dos espectros de FTIR-ATR do ZnCu-AIB-SBL e do ZnCu-AIB-SBL após 90 dias em ambiente aberto (Figura 16(c) e (d)). As bandas situadas em 3555 e 3389 cm^{-1} são provenientes das vibrações de estiramento das ligações O-H (RAJAMATHI; BRITTO; RAJAMATHI, 2005). A intercalação parcial do AIB fica evidenciado pela banda presente em 1558 cm^{-1} , associada a vibração de alongamento de C=O após a desprotonação do AIB para a intercalação entre as lamelas do material (QIU; HOU, 2009; ZORLU; CAN, 2013). A banda situada em 1428 cm^{-1} é associada ao alongamento assimétrico do NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999), como também ao alongamento simétrico da ligação C=O do ácido carboxílico (QIU; HOU, 2009), já a banda em 1333 cm^{-1} pode ser associada com o alongamento simétrico de NO_2 (NEWMAN; JONES, 1999). Já banda em 1036 cm^{-1} provém de um alongamento da ligação N-O do grupo O- NO_2 (RAJAMATHI; BRITTO; RAJAMATHI, 2005). E, por fim, como na maioria dos materiais lamelares, as bandas situadas abaixo de 700 cm^{-1} são referentes aos alongamentos das ligações entre M-O, e são caracterizadas por bandas menos intensas (TRONTO et al., 2013).

Tabela 11. Atribuição das bandas para ZnCu-NO₃-SBL, AIB, ZnCu-AIB-SBL e ZnCu-AIB-SBL após 90 dias.

ZnCu-NO ₃ -SBL		AIB		ZnCu-AIB-SBL		ZnCu-AIB-SBL após 90 dias	
Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)
O-H	3555	N-H	3387	-OH	3555	-OH	3555
O-H	3376	C-H	2942	-OH	3388	-OH	3388
O-NO ₂	1428	C-H	2846	C=O	1558	C=O	1558
O-NO ₂	1333	CO ₂	2343	O-NO ₂ e C=O	1428	O-NO ₂ e C=O	1428
N-O	1036	C=O	1689	O-NO ₂	1333	O-NO ₂	1333
M-O	624	C=O	1426	N-O	1036	N-O	1036
-	-	HC=CH	739	HC=CH	739	HC=CH	739
-	-	-	-	M-O	653	M-O	653

4.2 Caracterização dos revestimentos sintetizados com materiais lamelares incorporados

4.2.1 Caracterização via Difração de Raios X e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Refletância Total Atenuada

A Figura 17 apresenta os difratogramas para o filme de alginato na concentração de 0,5% (m/V), a Laponita RD[®] em pó e o filme de alginato e Laponita RD[®] 1:4 (V/V).

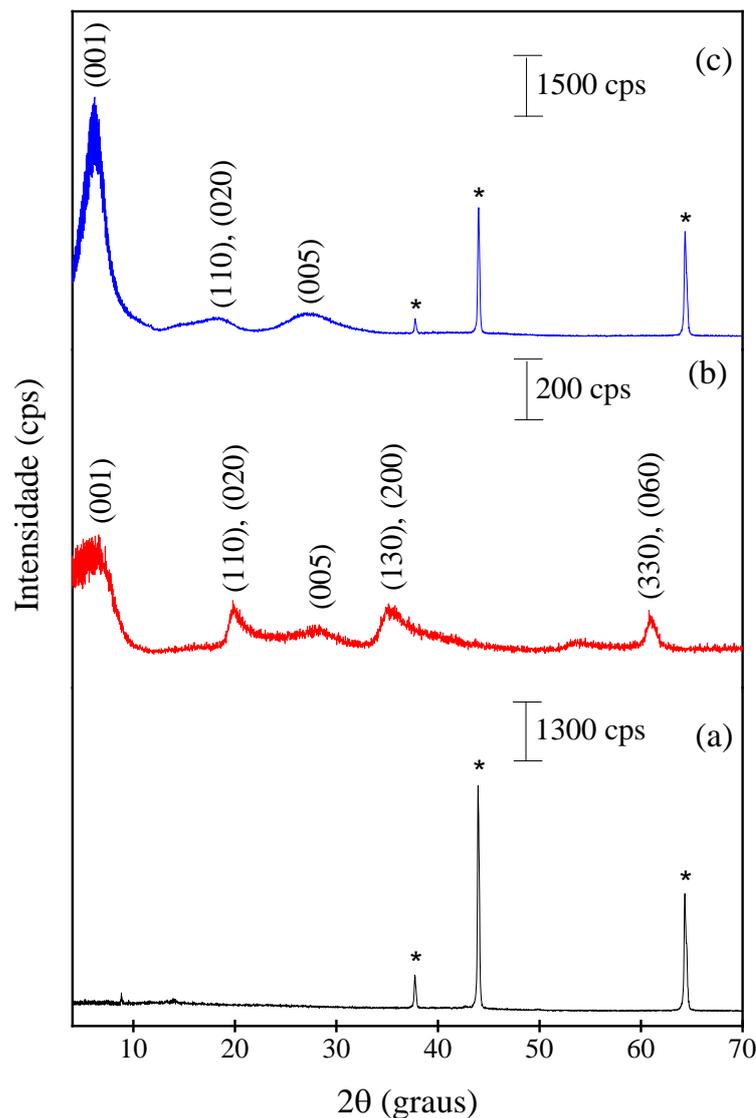


Figura 17. Difratogramas para: (a) filme híbrido de alginato 0,5% (m/V), (b) Laponita RD[®] pura e (c) filme de alginato e Laponita RD[®] 1:4 (V/V).

Na Figura 17(a), filme híbrido de alginato 0,5% (m/V), os principais picos são derivados do porta amostra de alumínio e estão marcados com o símbolo (*). Esses picos são característicos da difração do alumínio metálico (cúbico de corpo centrado – CCC) do porta amostra. O filme de alginato puro não é cristalino, portanto, não apresenta picos de difração.

O difratograma da Figura 17(b), Laponita RD[®] pura, apresenta um pico largo (001) em 2θ igual a $6,7^\circ$ e o espaçamento basal para este material foi 13 Å. Esse valor está próximo ao valor reportado por Perotti et al., (2011), (2014) e Pinto et al., (2016). Ainda segundo Perotti et al., (2014), o valor do distanciamento basal encontrado pode ser relacionado a presença do cátion Na^+ no argilomineral e, a ocorrência desse íon no espaço interlamelar causa uma

expansão do domínio interlamelar, que pode ser pertinente a presença de uma pseudocamada de moléculas de água que os rodeiam.

Por meio do difratograma da Figura 17(c), filme de alginato e Laponita RD[®] 1:4 (V/V), é possível afirmar que após o processo de esfoliação do argilomineral e incorporação dele ao alginato dissolvido em água, as lamelas inorgânicas da Laponita RD[®] sofreram reempilhamento e o material passou a apresentar novamente uma estrutura organizada na direção de (00 l). Para este material, os picos basais foram mais intensos e melhor definidos que os apresentados pela Laponita RD[®] pura, Figura 17(b), o que demonstra um material com uma melhor organização estrutural. Para a Laponita RD[®] pura o espaçamento basal calculado foi de 13,0 Å, enquanto para o filme de alginato e Laponita RD[®] 1:4 o espaçamento passou a ser 14,0 Å.

A Figura 18 apresenta difratogramas de DRXP para os filmes sintetizados, sendo o filme de alginato 0,5%, alginato e Laponita RD[®] 1:4 (V/V), alginato e Laponita RD[®] 1:4 (V/V) com Zn₃Al-AIB-HDL incorporado, o Zn₃Al-AIB-HDL em pó, o filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-AIB-SBL incorporado e o ZnCu-AIB-SBL em pó

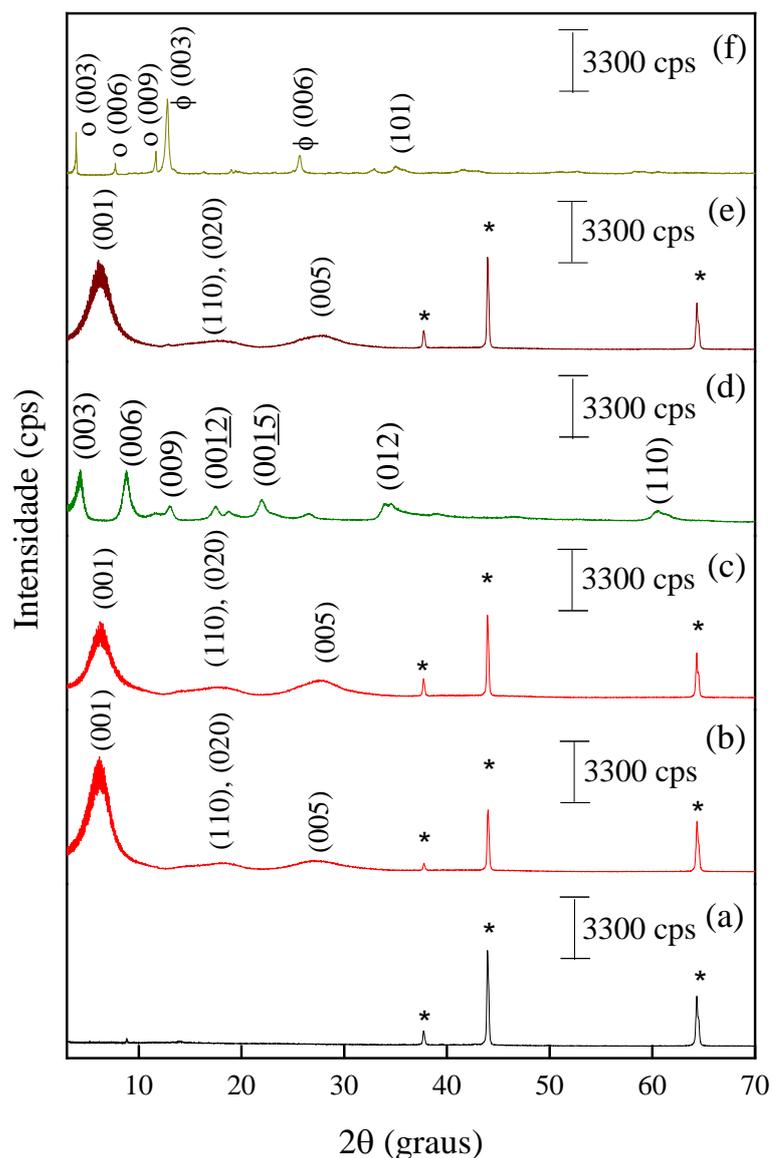


Figura 18. Difratomogramas para: (a) filme híbrido de alginato (Alg), (b) filme de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), (c) filme de alginato e Laponita RD[®] com Zn₃Al-AIB-HDL incorporado (Alg-Lap- Zn₃Al-AIB-HDL), (d) Zn₃Al-AIB-HDL em pó, (e) filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-AIB-SBL incorporado (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL) e (f) ZnCu-AIB-SBL em pó.

Os difratogramas da Figura 18(a) e (b) foram discutidos anteriormente. No difratograma (c) da Figura 18, filme de alginato e Laponita RD[®] com Zn₃Al-AIB-HDL incorporado (Alg-Lap- Zn₃Al-AIB-HDL), é possível observar os mesmos picos de difração apresentados no difratogramas (b). Da mesma forma, o difratogramas (e), filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-AIB-SBL incorporado (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL), também apresenta os mesmos picos que o difratogramas (b) e, a única diferença entre eles está na intensidade dos picos de difração. Esse comportamento pode indicar uma interação entre os componentes do revestimento e, um exemplo disso, é o pico basal situado em 2θ igual a $6,3^\circ$ que sofreu uma redução em ambos os

difratogramas. O difratograma da Figura 18(d) foi discutido na seção 4.1.3, enquanto o difratograma (f) na seção 4.1.4.

Os perfis dos difratogramas apresentados na Figura 19 são bastante semelhantes aos da Figura 18, discutida anteriormente. A Figura 19(a) apresenta o filme de alginato (Alg), em (b) alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), em (c) alginato e Laponita RD[®] 1:4 (V/V) com Zn₃Al-ANA-HDL incorporado (Alg-Lap- Zn₃Al-ANA-HDL), em (d) Zn₃Al-ANA-HDL em pó, em (e) filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-ANA-SBL incorporado (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL) e em (f) ZnCu-ANA-SBL em pó.

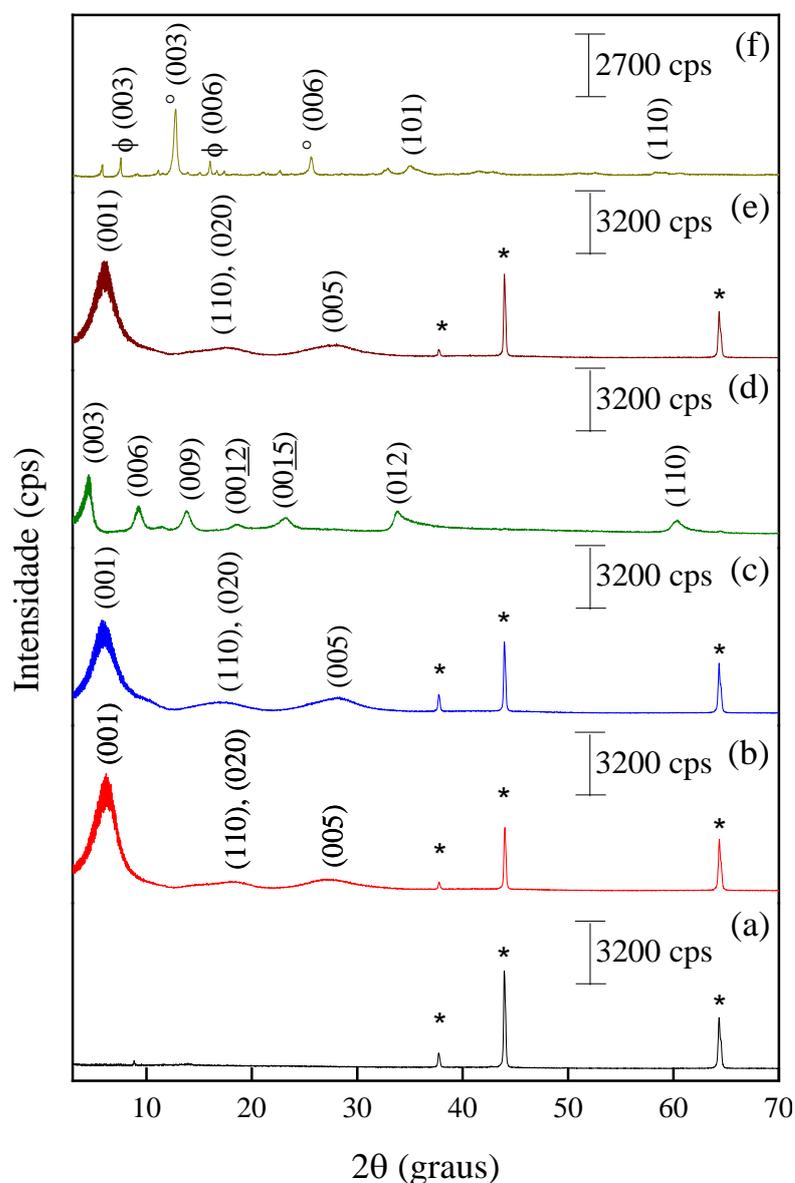


Figura 19. Difratogramas para: (a) filme híbrido de alginato (Alg), (b) filme de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), (c) filme de alginato e Laponita RD[®] com Zn₃Al-ANA-HDL incorporado (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL), (d) Zn₃Al-ANA-HDL em pó e (e) filme de alginato e Laponita RD[®] com ZnCu-ANA-SBL incorporado (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL) e (f) ZnCu-ANA-SBL em pó.

O difratograma da Figura 19(d) foi discutido na seção 4.1.1, enquanto o difratograma (f) na seção 4.1.2.

Os espectros de FTIR-ATR do filme de alginato, Laponita RD[®] pura, filme de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), filme de alginato com Laponita RD[®] com Zn₃Al-AIB-HDL incorporados ao revestimento (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL) e Zn₃Al-AIB-HDL em pó são apresentados na Figura 20.

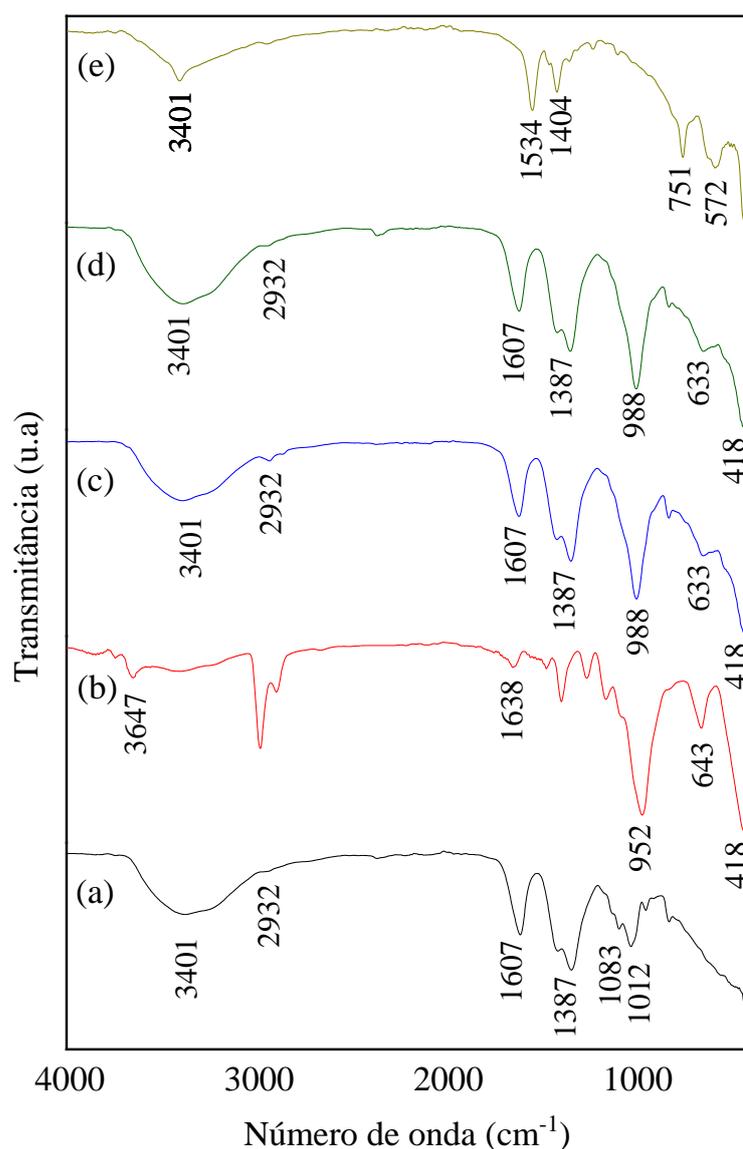


Figura 20. Espectro de FTIR-ATR de: (a) filme de alginato, (b) Laponita RD[®] pura, (c) filme de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap), (d) filme de alginato com Laponita RD[®] e Zn₃Al-AIB-HDL incorporados ao revestimento (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL) e (e) Zn₃Al-AIB-HDL em pó.

O espectro do de FTIR-ATR do filme de alginato é apresentado a Figura 20(a). A banda ampla situada em 3401 cm⁻¹ é associada a vibrações relacionadas a estiramentos nas ligações

O-H presentes na estrutura do composto e, em 2932 cm^{-1} têm-se bandas relacionadas aos modos de alongamento da ligação $-\text{CH}_2$ (DAS; ZHANG; NOH, 2018). As bandas observadas em 1607 e 1387 cm^{-1} referem-se as vibrações assimétricas e simétricas respectivamente, sendo elas características do sal carboxilato (NANDI et al., 2020). Por fim, as bandas de absorção em 1083 e 1012 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de alongamento assimétrico e simétrico da ligação C-O do anel polissacarídeo (DAS; ZHANG; NOH, 2018; NANDI et al., 2020).

Na Figura 20(b) têm-se o espectro da Laponita RD[®] pura e, as bandas de absorção em 3647 cm^{-1} e 1638 cm^{-1} são relacionadas aos grupos OH. Essas bandas se originam de grupos silanol ligados a hidrogênios presentes na água de hidratação da molécula (NABIPOUR et al., 2020; PERARO et al., 2020). Já as bandas observadas em 952 e 418 cm^{-1} são decorrentes dos modos de vibração de alongamento dos grupos Si-O, enquanto a banda em 643 cm^{-1} origina-se do modo de vibração do alongamento da ligação Mg-OH-Mg e, essas bandas estão relacionadas às estruturas tetraédricas e octaédricas presentes no composto (PÁLKOVÁ et al., 2010; PERARO et al., 2020).

O espectro de FTIR-ATR do Alg-Lap é apresentado na Figura 20(c) e, é possível observar uma mescla das bandas presentes nos espectros da Figura 20(a) e (b). A presença de bandas de ambos os espectros reforça a ideia de interação entre o material orgânico-inorgânico. A banda situada em 3401 cm^{-1} refere-se a modos de vibração das ligações O-H, enquanto em 2932 cm^{-1} têm-se uma banda proveniente aos modos de alongamento da ligação $-\text{CH}_2$, ambas relacionadas a presença de alginato no filme (DAS; ZHANG; NOH, 2018). Em 1607 cm^{-1} é observada uma banda que se refere ao modo de vibração assimétrico da ligação entre C=O no alginato enquanto em 1387 cm^{-1} têm-se a banda referente a vibração simétrica dessa ligação (NANDI et al., 2020). As bandas de absorção localizadas em 988 cm^{-1} e 418 cm^{-1} correspondem as vibrações de alongamento da ligação entre Si-O enquanto a banda em 643 cm^{-1} é proveniente de uma vibração de flexão na ligação entre Mg-OH-Mg (PÁLKOVÁ et al., 2010; PERARO et al., 2020) presente na estrutura da Laponita RD[®].

Para a Figura 20(d), em que o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL é apresentado, é possível perceber que as bandas destacadas coincidem com as que foram discutidas na Figura 20(c).

Já para a Figura 20(e), Zn₃Al-AIB-HDL em pó, temos que as principais bandas observadas também coincidem com as da Figura 20(d), e esse fato, pode indicar que após a adição do HDL ao revestimento houve interação entre os compostos. Porém, por serem menos intensas as bandas do revestimento da Figura (c) foram sobrepostas após o processo de incorporação no filme.

Tabela 12. Atribuição das bandas para Alg, Laponita RD[®] pura, Alg-Lap, Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Zn₃Al-AIB-HDL.

Alg.		Laponita RD [®] pura		Alg-Lap		Alg-Lap-Zn ₃ Al- AIB-HDL		Zn ₃ Al-AIB-HDL	
Ligação	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)
O-H	3401	O-H	3647	O-H	3401	O-H	3401	O-H	3401
-CH ₂	2932	O-H	1638	-CH ₂	2932	-CH ₂	2932	C=O	1534
C=O	1607	Si-O	952	C=O	1607	C=O	1607	C=C	1404
C=O	1387	Mg- OH-Mg	643	C=O	1387	C=O	1387	C-H	751
C-O	1083	Si-O	448	Si-O	952	Si-O	952	M=O	572
C-O	1012	-	-	Mg- OH- Mg	643	Mg- OH-Mg	643	-	-
-	-	-	-	Si-O	448	Si-O	448	-	-

A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR-ATR para o filme de alginato e Laponita RD[®] com Zn₃Al-AIB-HDL (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL), ZnCu-AIB-SBL (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL), Zn₃Al-ANA-HDL (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL) e ZnCu-AIB-SBL (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL) incorporados a sua composição.

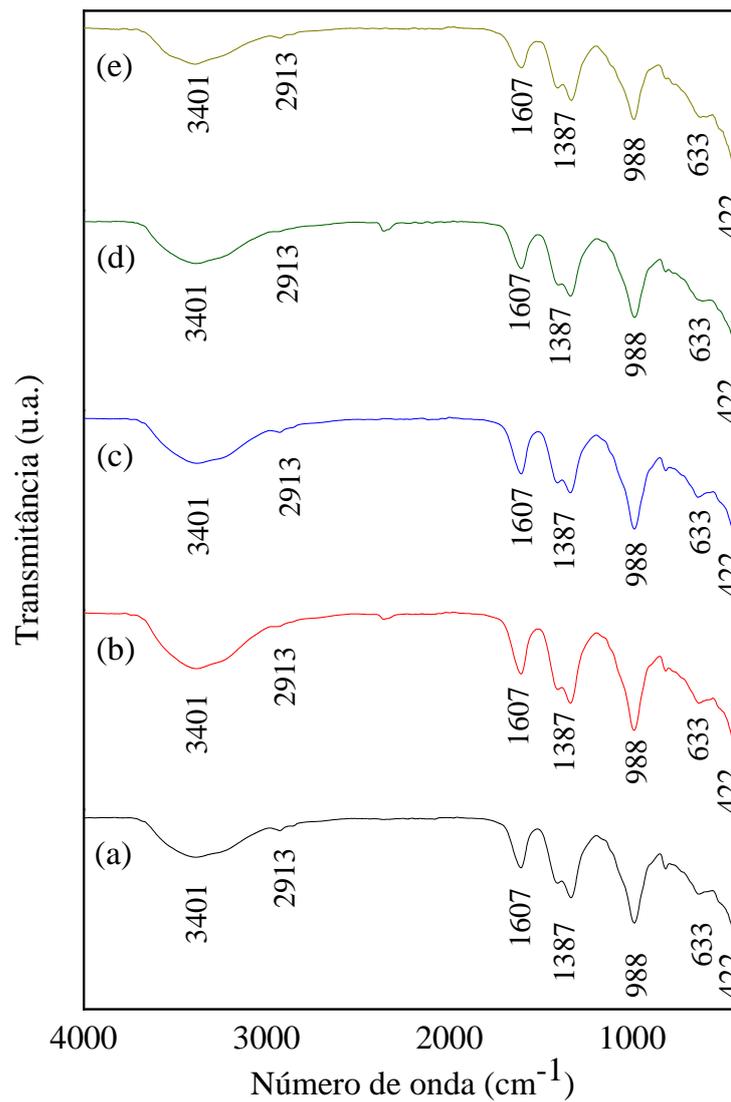


Figura 21. Espectros de FTIR-ATR para filmes híbridos de alginato com Laponita RD[®], sendo: (a) matriz, (b) com Zn₃Al-AIB-HDL, (c) com ZnCu-AIB-SBL, (d) com Zn₃Al-ANA-HDL e (e) com ZnCu-AIB-SBL incorporado.

A partir dos espectros na Figura 21, é possível observar que mesmo após a incorporação dos HDLs e SBLs ao revestimento, todos os FTIR-ATR apresentam o mesmo perfil do espectro da Figura 20(c) discutida anteriormente.

Tabela 13. Atribuição das bandas para Alg, Laponita RD[®], Alg-Lap, Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Zn₃Al-AIB-HDL.

Alg-Lap		Alg-Lap-Zn ₃ Al-AIB-HDL		Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL		Alg-Lap-Zn ₃ Al-ANA-HDL		Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL	
Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)	Lig.	Nº de onda (cm ⁻¹)
O-H	3401	O-H	3401	O-H	3401	O-H	3401	O-H	3401
-CH ₂	2932	-CH ₂	2932	-CH ₂	2932	-CH ₂	2932	-CH ₂	2932
C=O	1607	C=O	1607	C=O	1607	C=O	1607	C=O	1607
C=O	1387	C=O	1387	C=O	1387	C=O	1387	C=O	1387
Si-O	952	Si-O	952	Si-O	952	Si-O	952	Si-O	952
Mg-OH-Mg	643	Mg-OH-Mg	643	Mg-OH-Mg	643	Mg-OH-Mg	643	Mg-OH-Mg	643
Si-O	448	Si-O	448	Si-O	448	Si-O	448	Si-O	448

4.2.2 Cinética de Liberação “*in vitro*” dos Biorreguladores ANA e AIB

A Figura 22 apresenta o gráfico com os valores em porcentagem de ANA liberado em solução tamponada com pH = 5,0, a partir de ANA puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL.

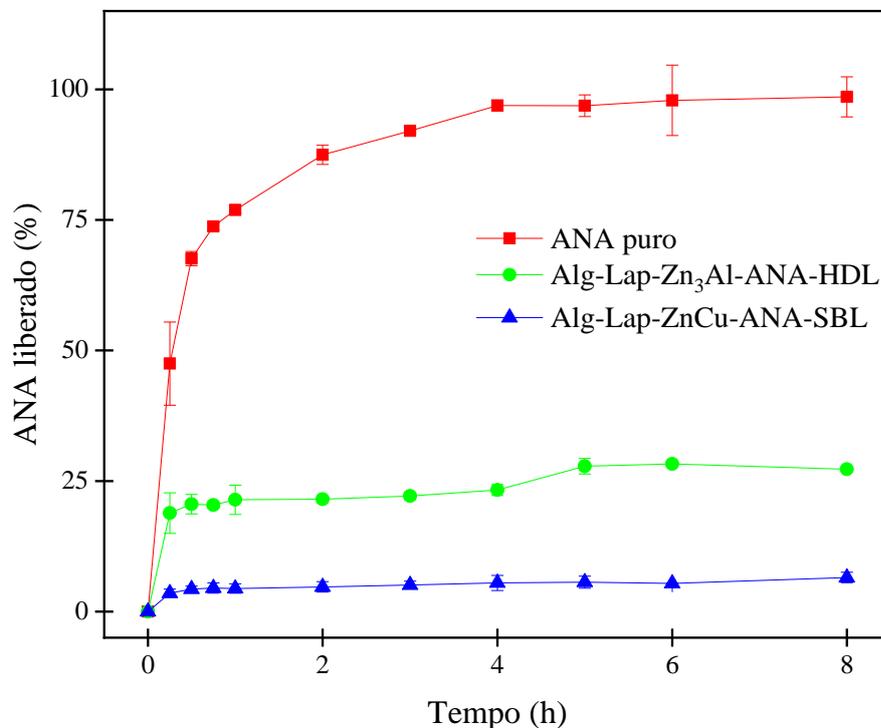


Figura 22. Porcentagem de ANA em solução a partir de ANA puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH = 5,0.

Após 15 minutos, o total de ANA liberado em solução a partir do ANA puro foi de 47,5%, para o Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL foi de 18,9% e para o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL 3,53%.

Para o Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL pode ser observado um perfil de liberação prolongado (lenta e gradativa), tendo seu equilíbrio alcançado em $t = 1,0$ h com 22% do ANA liberado em solução, o mesmo aconteceu para o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL que neste mesmo tempo havia liberado apenas 4,4% de ANA em solução, diferentemente do perfil observado para o controle que durante esse mesmo período havia liberado em solução 76,9% do ANA em solução.

Para o ANA puro (controle), o equilíbrio foi alcançado após 4 horas de experimento, tendo sido liberado 97% de ANA em solução, enquanto o Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL já haviam alcançado o equilíbrio neste estágio. Após 8 horas o percentual de ANA liberado em solução foi de 28% em solução para o Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL, enquanto o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL havia liberado 6,5% em $t = 8,0$ h. O perfil de liberação apresentado pela matriz orgânica-inorgânica do HDL é compatível com a do SBL.

A diferença de valores na liberação dos compostos lamelares pode ser explicada devido a maior densidade de carga existente nas lamelas do HDL quando comparadas ao do SBL, o que possibilita uma maior liberação.

A liberação cumulativa percentual de AIB em solução tamponada em $\text{pH} = 5,0$, a partir de AIB puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL, é apresentada na Figura 23. A partir da figura é possível que tanto para o AIB puro quanto para o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL as taxas de desprotonação são mais rápidas na primeira hora de experimento.

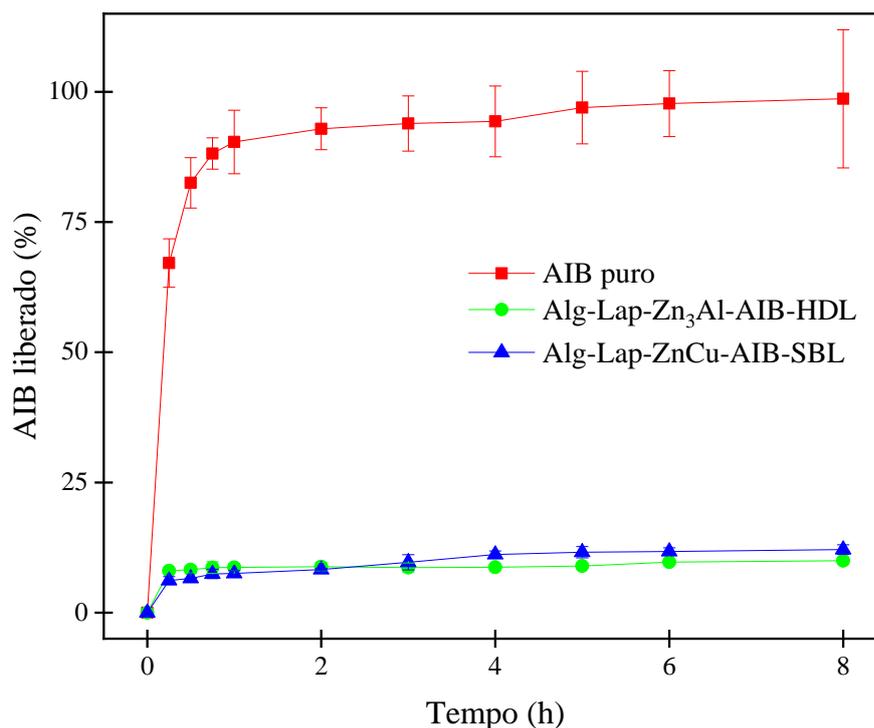


Figura 23. Porcentagem de AIB em solução a partir de AIB puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH = 5,0.

Para $t = 0,25$ h, o total de AIB liberado em solução foi de 67%, apresentando assim, uma liberação mais rápida num primeiro momento quando comparado ao ANA. Neste mesmo período o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL liberou 8% e o Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL 6,1% de AIB em solução. Tanto o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL quanto Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL apresentaram comportamentos similares na liberação do biorregulador em solução até o equilíbrio.

O equilíbrio foi alcançado em um período de tempo menor quando comparado ao ANA, sendo necessário apenas 60 minutos ($t = 1,0$ h) para que o controle do experimento (AIB puro) mantivesse a liberação contínua, tendo liberado 90% de AIB em solução. Para o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL o percentual de liberação foi de 8,6% e para Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL foi de 7,5%.

Após o período de 8 horas o percentual de AIB liberado a partir do AIB puro foi de 98,6%, para o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL foi de 9,9% e para o Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL foi de 12,1%.

A Figura 24 apresenta o gráfico com os valores em porcentagem de ANA liberado em solução tamponada com pH = 7,0, a partir de ANA puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL.

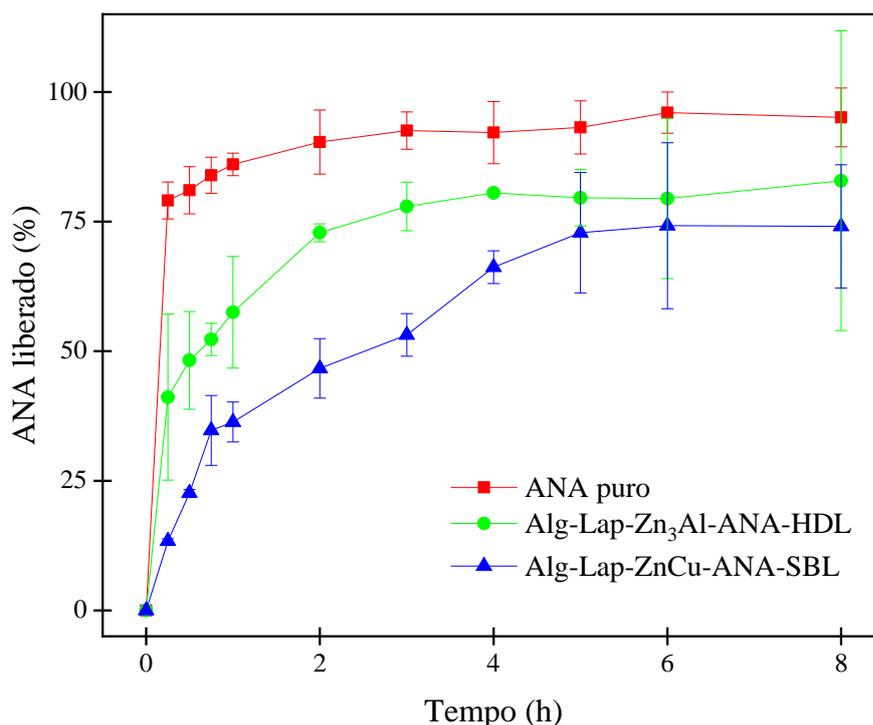


Figura 24. Porcentagem de ANA em solução a partir de ANA puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL e Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH 7,0.

Na Figura 24, é possível que após um período de 15 minutos ($t = 0,25$ h), a quantidade de ANA liberada em solução a partir do controle (ANA puro) foi de 79,0%, para o Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL foi de 41,1% e para o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL foi de 13,4%.

O ANA puro apresentou um maior percentual de liberação dentre os materiais estudados, alcançando o equilíbrio após 2 horas, e nesse período o percentual de biorregulador (ANA) em solução foi de 93%. Em relação ao Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL o percentual liberado de AIB liberado em solução em $t = 2,0$ h foi de 72,9% e para o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL foi de 46,7%.

O Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL alcançou o equilíbrio após 3 horas de experimento e obteve um percentual de liberação de 78% em solução, enquanto o Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL alcançou o equilíbrio após 5 horas liberando 72,8% do ANA em solução.

Em ambas as soluções tamponadas o filme que continha o ANA intercalado entre as lamelas do HDL, apresentou um maior percentual de liberação. Em pH = 7,0, porém, a liberação do biorregulador em solução foi 2,7 vezes maior do que em pH = 5,0. Para Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL a quantidade de ANA liberado em solução em pH = 7,0 foi 8,2 vezes maior quando comparado com a quantidade liberada em pH = 5,0.

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de liberação do AIB em solução tamponada em pH = 7,0, a partir de AIB puro (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL.

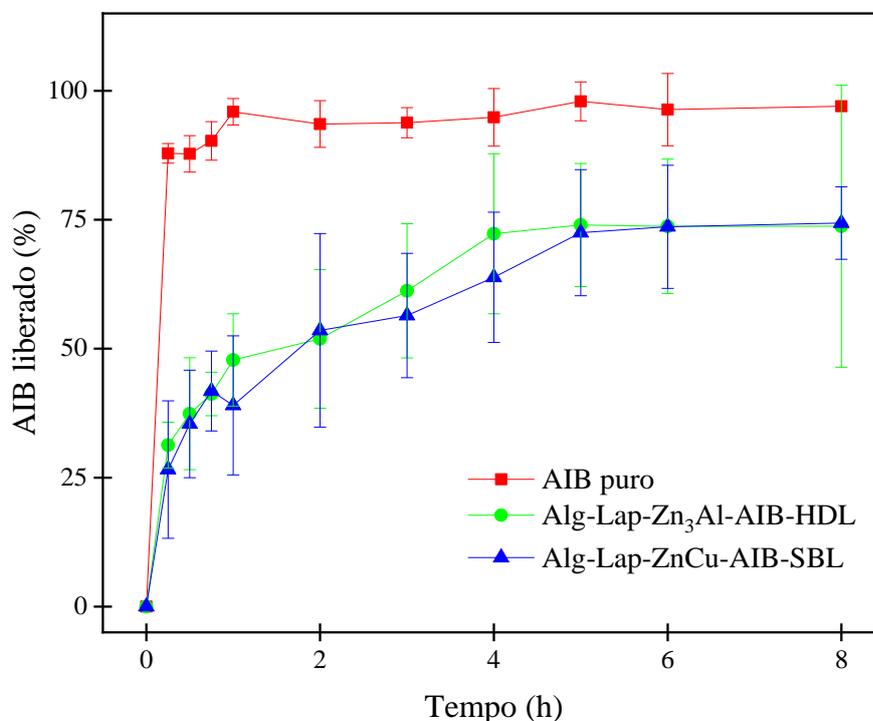


Figura 25. Porcentagem de AIB em solução a partir de AIB (controle), Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL em função do tempo em solução tamponada em pH 7,0.

As taxas de liberação cumulativas do AIB foram muito altas nas primeiras 0,75 h do experimento, com 90,3% de liberação para o AIB puro, 41,2% para Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL e 41,8% para o Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL.

O equilíbrio para o AIB puro foi alcançado após a primeira hora do experimento, tendo apresentado uma pequena variação entre os intervalos de tempo estudados posteriormente. O percentual de AIB liberado em solução em $t = 1,0$ h para o AIB puro (controle) foi de 96%, para o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL foi de 47,8% e para o Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL foi de 39,1%.

É possível perceber que há um padrão na liberação dos filmes com HDL e SBL tendo AIB intercalado, pois tanto em pH = 5,0 quanto em pH = 7,0 apesar de não atingirem o equilíbrio ao mesmo tempo, liberaram quantidades do biorregulador AIB igualmente nas soluções tamponadas.

Para o Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL o equilíbrio foi alcançado em 4 horas de experimento tendo um percentual de AIB liberado em solução de 72,3%, enquanto, o Alg-Lap-ZnCu-AIB-

SBL atingiu o equilíbrio em $t = 5,0$ h, tendo como percentual 72,4% de AIB liberado em solução.

De acordo com os perfis de liberação mostrados nas figuras anteriores, é possível afirmar que a liberação cumulativa em $\text{pH} = 7,0$ aumentou rapidamente com o tempo até atingir o equilíbrio. A inclinação da curva define a velocidade com o qual houve a liberação do biorregulador em solução e, partindo dessa definição têm-se que a liberação em $\text{pH} = 7,0$ ocorreu de forma mais rápida quando comparado a solução extratora com $\text{pH} = 5,0$.

Estes resultados coincidem com os resultados reportados na literatura por Oh et al., (2009), que estudou a liberação de BSA (albumina de soro bovino) combinando o alginato com a argilomineral bentonita, formando uma matriz orgânico-inorgânica com a propriedade de liberação controlada. Segundo ele quando submetido a condições ácidas, há o encolhimento e posterior diminuição dos poros, dessa forma, a liberação da molécula é dificultada. Por outro lado, quanto maior for o valor do pH da solução extratora, maior será a liberação do analito devido ao fato que em pH acima de 7,0 o material exposto dilata e aumenta os poros facilitando o desprendimento da substância em estudo.

E, esse resultado torna-se interessante pelo fato de que os materiais lamelares têm uma tendência de liberação distinta da matriz polimérica. Pois, é pressuposto de que uma maior liberação ocorreria em $\text{pH} = 5,0$ devido ao ataque ácido da solução extratora no material lamelar e, dessa forma, a desprotonação do biorregulador ocorreria de forma mais rápida em solução. Porém, devido ao sinergismo entre as fases, houve uma maior interação da fase orgânica nesse material, proporcionando dessa forma, uma liberação maior dos materiais intercalados em $\text{pH} = 7,0$.

A adição de uma argila a esse tipo de matriz faz com que haja uma redução na taxa de liberação com o passar do tempo, além de obter também um menor valor de equilíbrio. Os resultados obtidos nesse estudo, corroboram com o que foi descrito por Nandi et al., (2020), que intercalaram a teofilina em Laponita[®] e posteriormente adicionaram o material obtido a grânulos de alginato de sódio com o propósito de obter uma liberação de teofilina com pH controlado. Segundo ele, a combinação da argila ao alginato é capaz de fornecer uma liberação sustentada dependente do pH , podendo controlar não somente a taxa e difusão como também a penetração de água no material e isso, se deve, ao aumento da propriedade de barreira devido a adição da argila ao biopolímero.

A propriedade de liberação sustentada desses materiais é confirmada após a análise dos parâmetros cinéticos de dissolução dos biorreguladores (ANA e AIB) nos filmes híbridos sintetizados. Conforme apresentado na Tabela 14, a cinética de liberação de primeira ordem e

Higuchi apresentaram os melhores resultados, porém, quando comparados, o modelo de Higuchi obteve um valor de coeficiente de determinação (r^2) médio acima de 0,89 para os materiais estudados em pH = 5,0.

Tabela 14. Parâmetros cinéticos de dissolução calculados para os biorreguladores (ANA e AIB) em pH 5,0.

Tratamento	Ordem Zero		Primeira Ordem		Higuchi	
	K_0	r^2	K_1	r^2	K_H	r^2
ANA	72,03	0,7997	0,6135	0,8150	80,15	0,9684
Alg-Lap-Zn ₃ Al-ANA-HDL	17,83	0,5877	0,1467	0,7593	21,47	0,8451
Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL	4,30	0,7300	0,4086	0,9033	4,63	0,8935
AIB	80,71	0,7125	0,3833	0,8401	93,14	0,9279
Alg-Lap-Zn ₃ Al-AIB-HDL	7,27	0,5774	0,1250	0,9671	8,77	0,8277
Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL	6,52	0,6701	0,2866	0,9257	7,64	0,8989

Na Tabela 15, são exibidos os valores dos parâmetros cinéticos de liberação do ANA e AIB em pH = 7,0 e, da mesma maneira que em pH 5,0, o modelo de Higuchi foi o que melhor se adequou aos dados obtidos, com um valor médio de coeficiente de determinação (r^2) de aproximadamente 0,91 para os tratamentos. O modelo de Higuchi, que obteve as melhores médias em ambos os estudos realizados se baseia na lei de difusão de Fick, de modo que a liberação dos biorreguladores em solução extratora ocorre espontaneamente devido a uma diferença de potencial químico do sistema até que o equilíbrio seja alcançado.

Tabela 15. Parâmetros cinéticos de dissolução calculados para os biorreguladores (ANA e AIB) em pH 7,0.

Tratamento	Ordem Zero		Primeira Ordem		Higuchi	
	K_0	r^2	K_1	r^2	K_H	r^2
ANA	70,78	0,5716	0,1152	0,9950	86,21	0,8294
Alg-Lap-Zn ₃ Al-ANA-HDL	29,13	0,6990	0,3085	0,9585	49,88	0,9377
Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL	12,69	0,8914	0,2838	0,7632	32,29	0,9840
AIB	77,71	0,5727	0,1166	0,8166	94,43	0,8268
Alg-Lap-Zn ₃ Al-AIB-HDL	13,15	0,7488	0,1956	0,9164	31,77	0,9311
Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL	10,75	0,7819	0,1765	0,8682	28,65	0,9434

4.3 Bioensaios em Casa de Vegetação

4.3.1 Bioensaio 1: Concentração ótima de biorreguladores de crescimento em diferentes revestimentos

Os resultados referentes ao bioensaio da concentração ótima de ácido 1-naftalenoacético incorporada ao revestimento que continha alginato e Laponita RD[®] são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28.

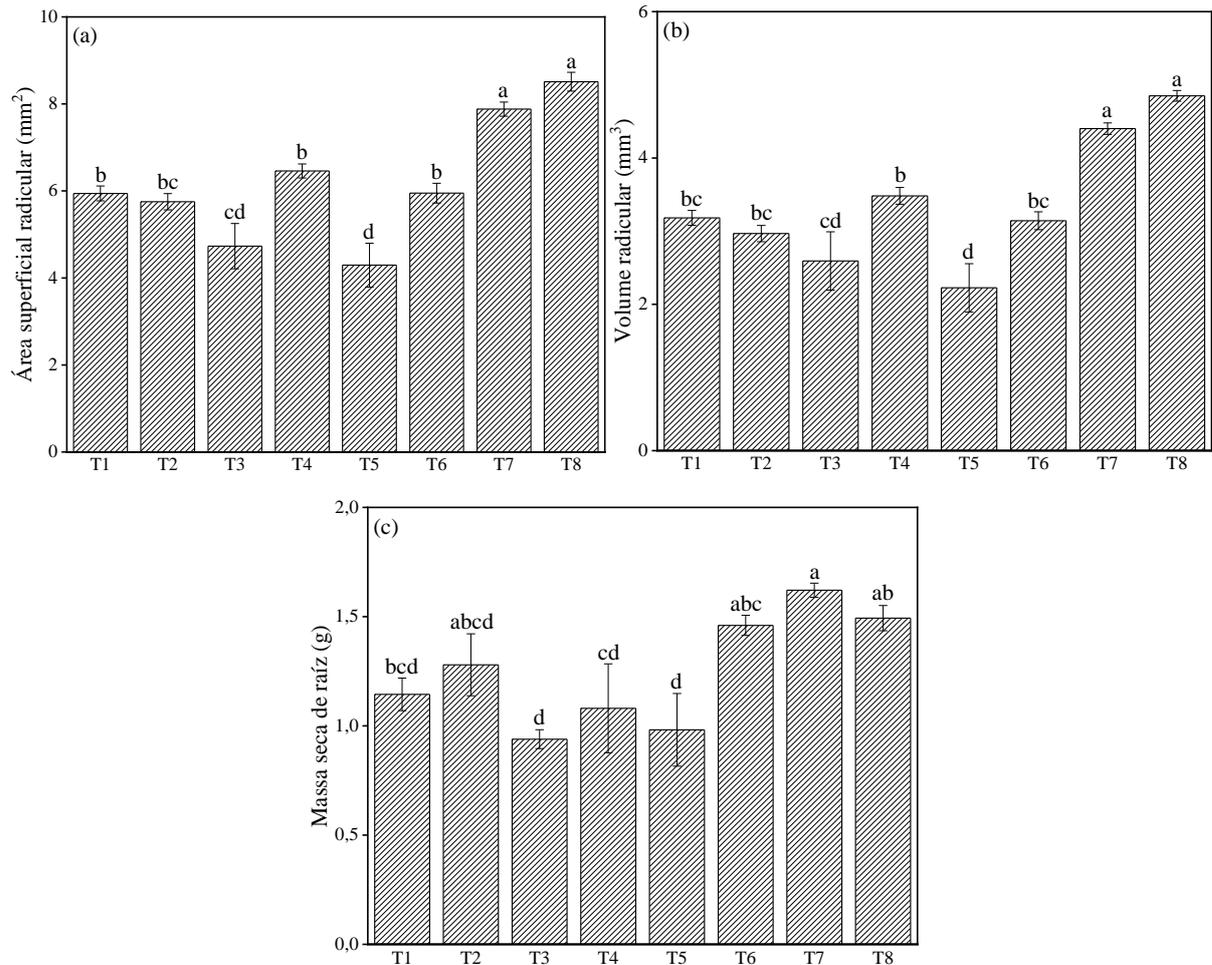


Figura 26. Área superficial de raiz (a), volume de raiz (b) e massa seca de raiz (c), em minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T3 ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T4 ($0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T7 (Alg-Lap + $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA) e T8 (Alg-Lap + $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), ($n=4$).

Os resultados apresentados na Figura 26 mostram que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os minitoletes tratados em solução aquosa, e os que foram tratadas com um gel a base de alginato e Laponita RD[®]. Tais diferenças são observadas tanto para valores de área superficial de raiz (Figura 26a) quanto para volume de raiz (Figura 26b). Menores médias de área, volume e massa seca de raiz foram observadas para o tratamento T5 (controle) e T3, enquanto as maiores médias são observadas para os tratamentos T7 e T8.

Portanto, os dados obtidos mostram que o tratamento T8 apresenta os melhores resultados para as variáveis referentes a parte radicular do minitolete de cana-de-açúcar, o qual apresenta concentração de $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido 1-naftalenoacético incorporado ao gel a base de alginato e Laponita RD[®]. Para acúmulo de matéria seca nas raízes, observamos que a melhor média é apresentada em T7, seguido por T8 e T6.

Com isso, pode-se presumir que os revestimentos a base de alginato e Laponita RD® na cana-de-açúcar foram alternativas para manter o suprimento necessário para a planta através do processo de liberação sustentada fornecido, permitindo que dessa forma, os minitoletes estivessem na zona adequada de crescimento. Conforme exibidos na Figura 26(a) e 26(b) os tratamentos T7 e T8, que apresentaram as melhores médias obtiveram um percentual de desenvolvimento radicular de 71,4 e 114,3% a mais do que o tratamento controle. Os demais tratamentos encontram-se na zona de toxicidade da planta de acordo com Taiz e Zeiger (1998) e, isso se deve ao possível acúmulo do biorregulador no minitolete.

É importante destacar que o melhor desenvolvimento radicular dos brotos quando tratados com o gel a base de alginato e Laponita RD® está diretamente relacionado o processo de interceptação radicular, ou seja, o transporte de água e nutrientes é favorecido por esse processo. Pois, a planta retira água do solo quando o potencial hídrico de suas raízes é mais negativo do que o potencial hídrico do solo e, dessa forma a taxa de absorção de água e nutrientes aumenta, quanto maior for a superfície de absorção do sistema radicular (REIS; REIS, 1997).

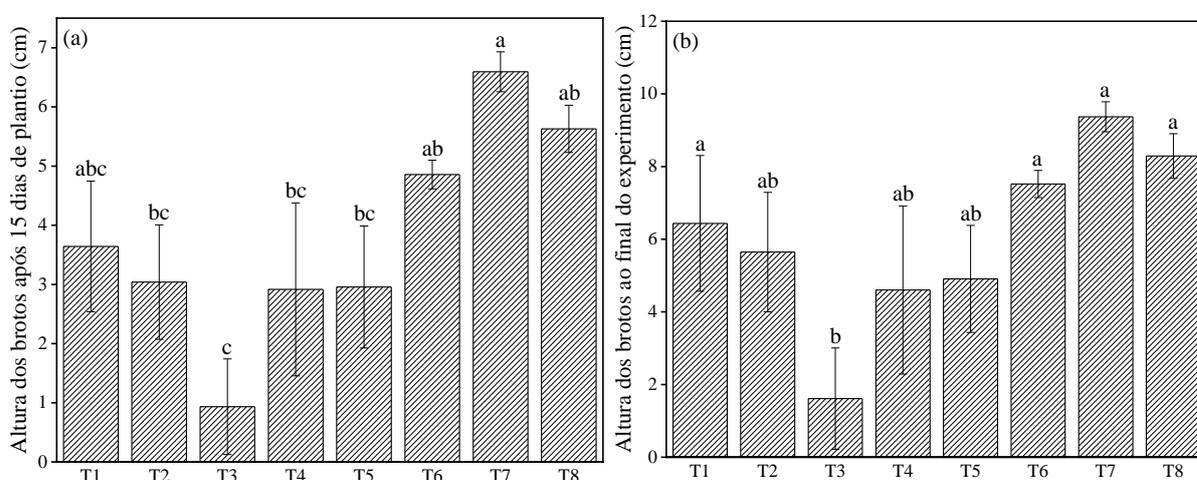


Figura 27. Altura média (cm) de plantas de cana-de-açúcar em: (a) 15 dias; (b) 60 dias após o plantio dos minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T3 ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T4 ($0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD® (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T7 (Alg-Lap + $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA) e T8 (Alg-Lap + $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($p < 0,05$), ($n=4$).

Os resultados observados corroboram com o efeito do fitorregulador na altura dos brotos conforme mostrado na Figura 27. E nessa figura, é possível observar que não houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os tratamentos. Pois, o uso do ácido 1-naftalenoacético em solução aquosa levou a uma redução considerável da altura do broto de acordo com o constatado nos

tratamentos T2, T3 e T4. Enquanto os minitoletes revestidos com ácido 1-naftalenoacético incorporado ao gel mostraram um efeito benéfico ao desenvolvimento da parte aérea dos brotos garantindo um desenvolvimento em altura maior nos tratamentos T6, T8 e T7 quando comparados ao controle do experimento. A época de avaliação mostrou-se um fator significativo pois, após 60 dias de plantio os brotos apresentaram os maiores valores para esta variável.

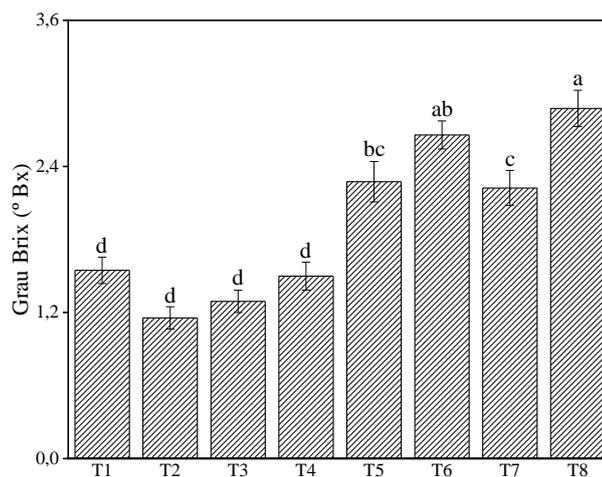


Figura 28. Médias observadas da análise de brix para minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T3 ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T4 ($0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD[®] (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T7 (Alg-Lap + $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA) e T8 (Alg-Lap + $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), ($n=4$).

A Figura 28 apresenta os resultados baseados na quantidade de sólidos solúveis em uma solução de sacarose através de uma escala Brix (DAS et al., 1935). Observa-se que em todos os tratamentos onde houve o revestimento com gel de alginato e Laponita RD[®], os minitoletes além de apresentarem maior área superficial e volume de raiz, também apresentam maior grau Brix. Isso pode estar relacionado a incorporação da argila esfoliada a matriz polimérica, pois, de acordo com Priolo et al., (2015) o polímero atribui uma melhor organização das nanoplaquetas de hectorita. Dessa forma, segundo Cussler et al., (1988) e Choudalakis et al., (2009) quando incorporado a matriz polimérica a argila produz uma melhora na capacidade do revestimento em retardar a oxidação dos açúcares devido a diminuição do coeficiente de difusão proveniente do efeito de barreira de gás produzido pela argila (PRIOLO et al., 2012).

Assim sendo, os resultados observados mostram que os minitoletes envoltos com o polímero e o argilomineral somado ao regulador de crescimento ácido 1-naftalenoacético na concentração de $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (T8) satisfaz as necessidades iniciais da cultura. Pois, as

reservas foram preservadas pela ação do recobrimento, evitando sua acelerada oxidação e permitindo uma melhor partição dos açúcares de reserva entre os órgãos em crescimento (folhas e raízes). Notou-se também um efeito contínuo da ação do ácido 1-naftalenoacético sobre a sinalização no desenvolvimento radicular, expressando o máximo potencial de crescimento das raízes primárias.

Os resultados referentes ao bioensaio de concentração ótima do regulador de crescimento ácido indol-3-butírico incorporado há um revestimento que continha apenas Laponita RD[®] esfoliada em forma gel são exibidos nas Figuras 29, 30 e 31.

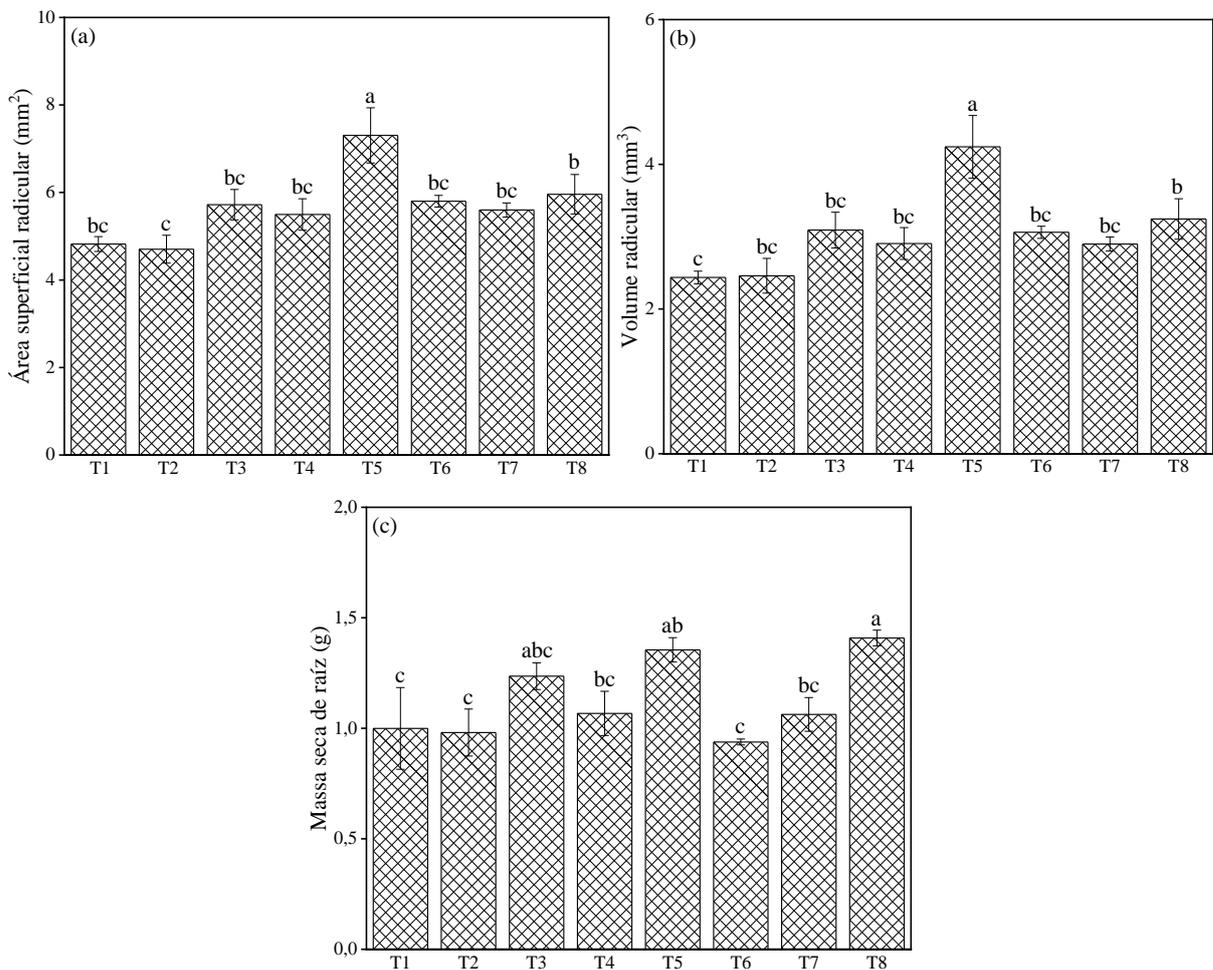


Figura 29. Área superficial de raiz (a), volume de raiz (b) e massa seca de raiz (c), em minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 (5 mg·L⁻¹ de AIB), T3 (0,05 mg·L⁻¹ de AIB), T4 (0,0005 mg·L⁻¹ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD[®] (Lap)), T6 (Lap + 5 mg·L⁻¹ de AIB), T7 (Lap + 0,05 mg·L⁻¹ de AIB) e T8 (Lap + 0,0005 mg·L⁻¹ de AIB). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), (n=4).

Os resultados apresentados na Figura 29 mostram que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os tratamentos em solução aquosa e os tratamentos com um gel a base de Laponita

RD[®], e isso pode ser observado em tanto para valores de área superficial (a), volume (b) e massa seca das raízes (c).

Observa-se que nas Figuras 29(a) e 29(b), o T5 apresenta a melhor média, seguido pelo T8, nos quais o minitolete está envolto com diferentes concentrações de ácido indol-3-butírico. Os tratamentos T1 e T2 apresentam os valores de médias mais baixas em ambas as figuras. Já em (c) a melhor média é apresentada em T8, enquanto a menor média em T2.

Os resultados observados no desenvolvimento aéreo dos brotos exposto na Figura 30(a) e 30(b) são similares aos efeitos da aplicação do gel nas variáveis área superficial e volume de raiz. E mesmo não obtendo variância significativa para os tratamentos, temos que o gel de Laponita RD[®] (T5) apresentou a melhor média, como também quando o ácido indol-3-butírico é incorporado a ele, pois, os tratamentos T6 e T8 obtiveram um percentual de promoção radicular de 12 e 37% a mais do que o controle plantado e dessa forma, apresentam grande potencial de aplicação.

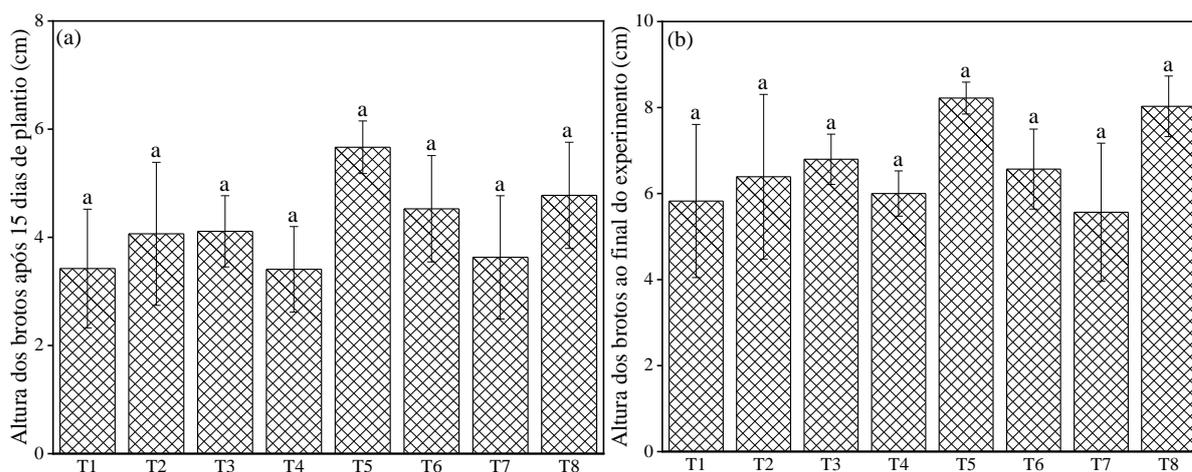


Figura 30. Altura média (cm) de plantas de cana-de-açúcar em: (a) 15 dias; (b) 60 dias após o plantio dos minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AIB), T3 ($0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AIB), T4 ($0,0005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD[®] (Lap)), T6 (Lap + $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AIB), T7 (Lap + $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AIB) e T8 (Lap + $0,0005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AIB). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), ($n=4$).

Na Figura 31 são exibidas as médias relacionadas ao Brix dos minitoletes de cana-de-açúcar após 60 dias em casa de vegetação e observa-se que não houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os tratamentos, porém, T1, T2, T3 e T6, apresentam baixos valores de médias, enquanto T7 obteve a melhor média.

Dessa forma, o filme (T5) apresentou maior interação com parte radicular do minitolete, entretanto, o revestimento que continha o regulador de crescimento ácido indol-3-butírico na

concentração de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (T7) apresentou um melhor desempenho ao concentrar mais açúcares nos minitoletes.

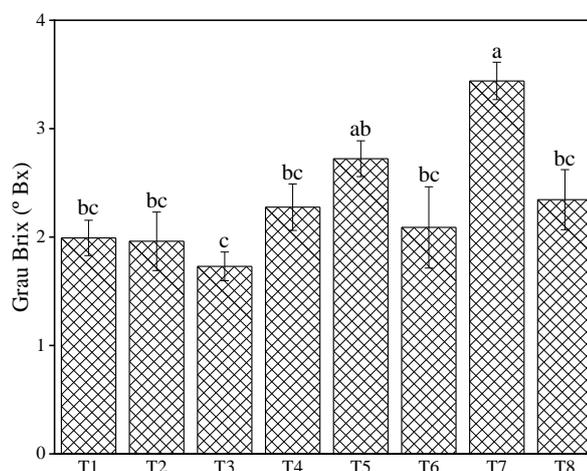


Figura 31. Médias observadas da análise de brix para minitoletes de cana-de-açúcar submetidas à: T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T3 ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T4 ($0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD® (Lap)), T6 (Lap + $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T7 (Lap + $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB) e T8 (Lap + $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste *t* (LSD) ($P < 0,05$), ($n=4$).

De acordo com Wendling et al., (2003), conforme aumenta-se a concentração de AIB, obtém-se níveis consideráveis de toxicidade nas plantas e com isso, ao invés de estimular o enraizamento, o regulador de crescimento inibiria o desenvolvimento do minitolete. Segundo Grossmann (2003), esse processo ocorre em três fases, sendo a primeira chamada de fase de estimulação que envolve a ativação dos processos metabólicos, na segunda fase tem-se a inibição do crescimento da parte radicular e aérea, como também reduções na abertura estomática e nos processos de transpiração, assimilação de carbono e formação de amido, e a terceira fase é chamada de fase de senescência e deterioração tecidual onde ocorrem danos ao cloroplasto e clorose progressiva.

Diante dessas informações e dos dados apresentados neste estudo, estabeleceu-se que as minitoletes envoltos com a matriz inorgânica somada ao ácido indol-3-butírico na concentração de $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ satisfaz a condição inicial da cultura da cana. Pois as reservas foram preservadas pela ação do gel e, evitando dessa forma a oxidação acelerada e uma melhor distribuição dos açúcares de reserva entre as raízes e folhas em desenvolvimento, além de fornecer um efeito contínuo de ação sobre o desenvolvimento radicular.

Através do estudo prévio de análise da concentração ótima de ação dos biorreguladores, definido como $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tornou-se possível a determinação do melhor revestimento para posteriores estudos conforme exibido na Figura 32.

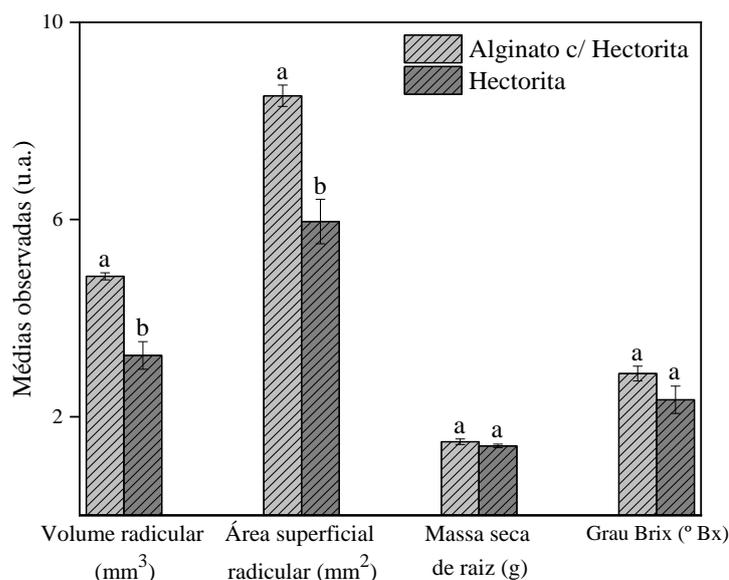


Figura 32. Comparativo das médias observadas para quatro variáveis analisadas na escolha do melhor revestimento de acordo com o ponto ótimo de ação do biorregulador. Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), ($n=4$).

É possível observar na Figura 32 que há diferença significativa ($P < 0,05$) entre os revestimentos utilizados em pelo menos duas variáveis analisadas além de, maiores médias para o gel de alginato com Laponita RD[®] incorporada nas demais, obtendo um percentual de 7% a mais de massa seca de raiz e 23% a mais de sua reserva de sólidos solúveis.

Dessa forma, a incorporação da Laponita RD[®] ao alginato na proporção 1:4 (V/V) apresentou melhores respostas fisiológicas no broto e, e essa melhora pode ser explicada pela menor proporção de argila no material, uma vez que quanto menor a proporção de argila mais aprimorada será a barreira de gases no filme. Em contrapartida, quanto maior for a proporção da argila incorporada ao revestimento, espera-se uma queda no desempenho do efeito de barreira e com isso, uma crescente na quantidade de defeitos e furos na estrutura do material (PRIOLO et al., 2015).

4.3.2 Bioensaio 2: Cultivo de Cana-De-Açúcar em Casa de Vegetação Utilizando Hidróxidos Duplos e Sais Básicos Lamelares Intercalados com Auxina

Em casa de vegetação foram coletadas informações referentes ao bioensaio utilizando hidróxidos duplos lamelares e sais básicos lamelares intercalados com auxinas e incorporados ao revestimento que continham alginato e Laponita RD[®], e aplicados em minitoletes de cana-de-açúcar, durante 3 períodos de crescimento: 15 dias após o plantio (DAP), 45 DAP e 75 DAP (Figuras 33).

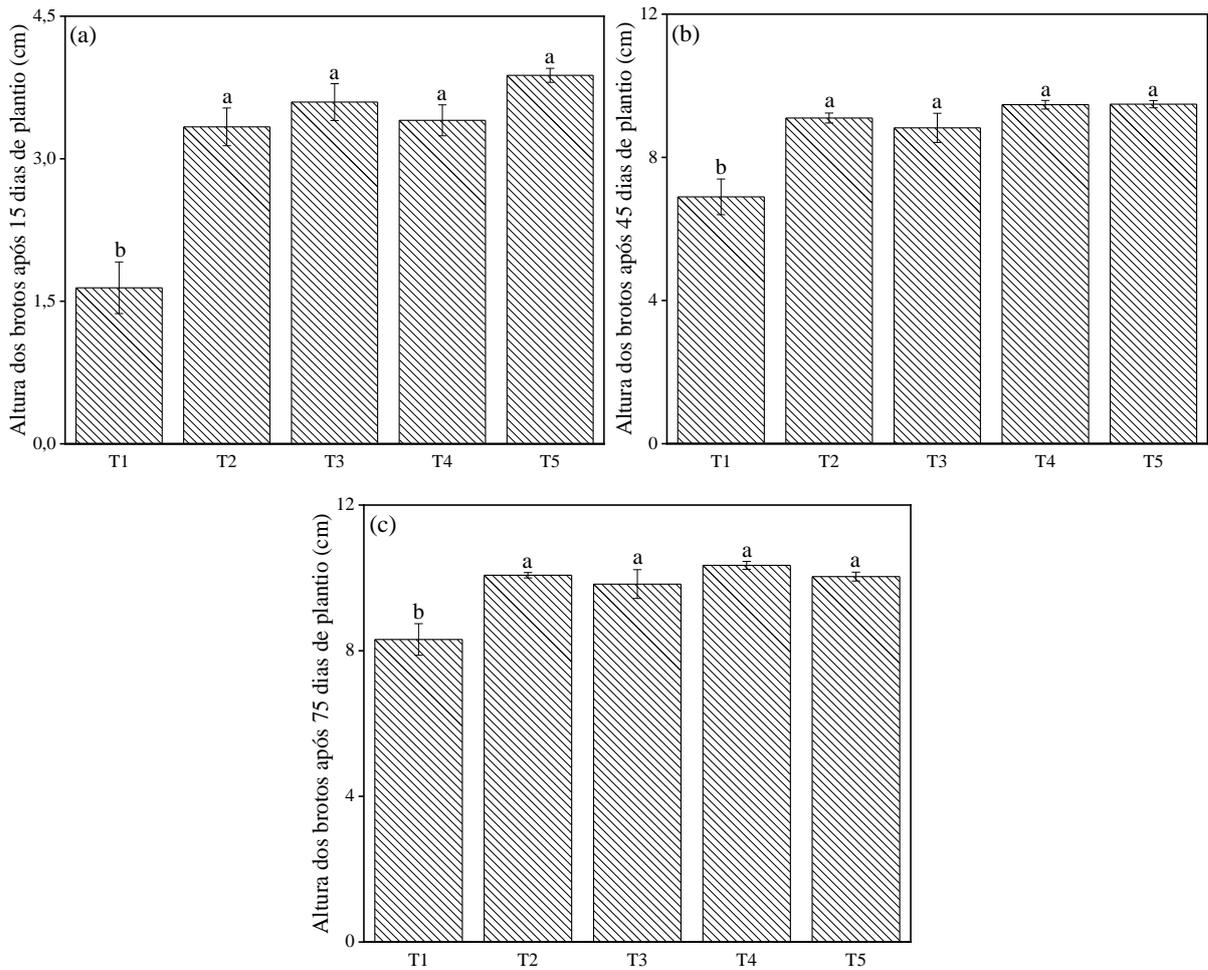


Figura 33. Altura média (cm) de plantas de cana-de-açúcar em: (a) 15 DAP; (b) 45 DAP; e (c) 75 DAP, sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), ($n=8$).

De acordo com os resultados observados na Figura 33 é possível perceber que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os minitoletes tratados com os materiais lamelares intercalados com os biorreguladores e incorporados ao revestimento em comparação ao controle absoluto do experimento. Ou seja, é possível observar que os demais tratamentos (T2, T3, T4 e T5) têm melhor potencial de uso em função dessa liberação porque são superiores a T1. Comprovando que durante os três períodos de análise a liberação controlada de AIB ou ANA na rizosfera, foi essencial para o melhor desenvolvimento da parte aérea das plantas de cana-de-açúcar.

Em estudo do sistema radicular, foi possível constatar que os compostos híbridos orgânico-inorgânicos, intercalados com AIB ou ANA, apresentaram respostas muito positivas sobre o crescimento e desenvolvimento das raízes dos propágulos de cana-de-açúcar (Figura 34).

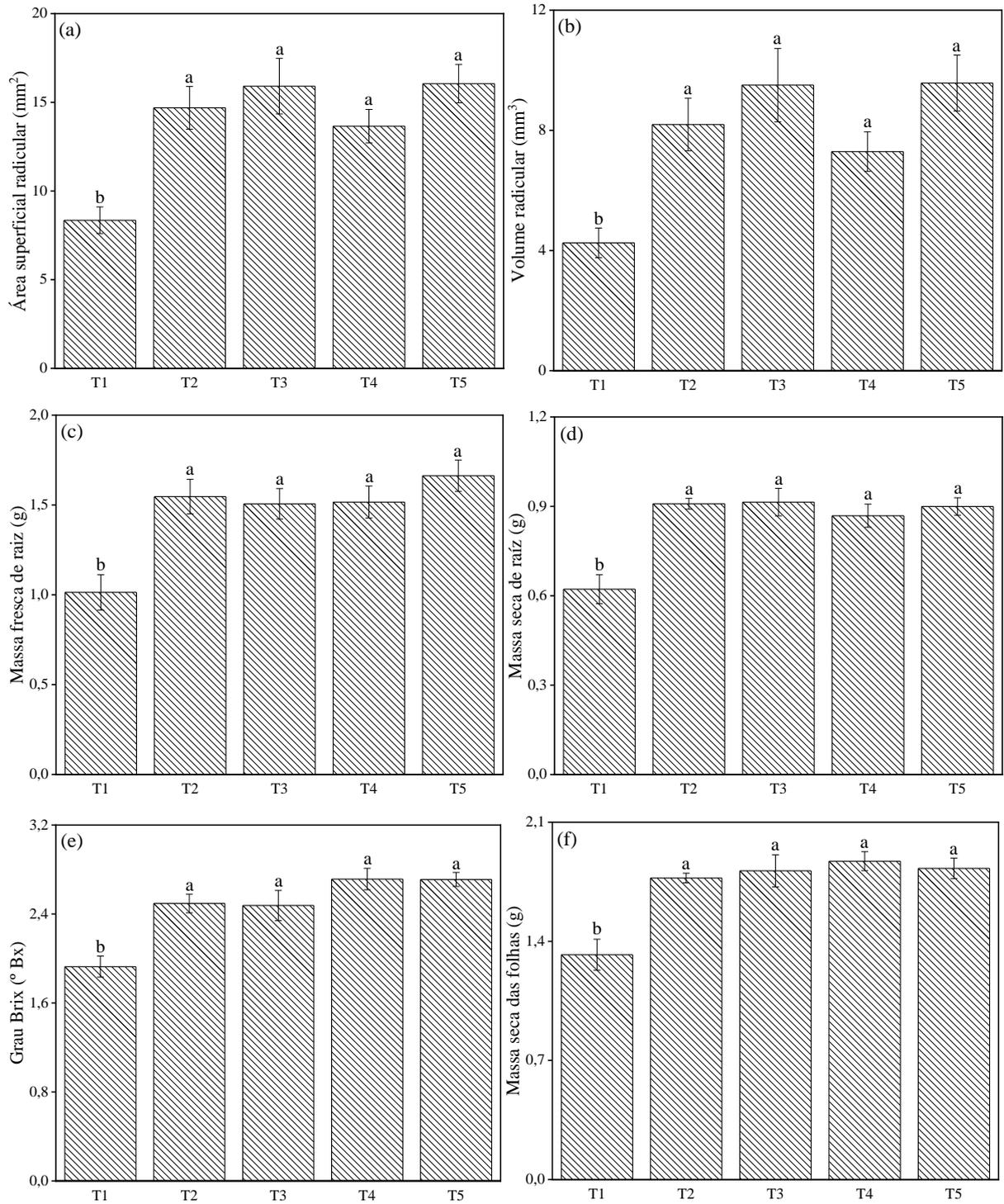


Figura 34. Área superficial de raiz (a), volume radicular (b), massa fresca de raiz (c), massa seca de raiz (d), grau brix (e) e massa seca das folhas (f) em minitoletes de cana-de-açúcar sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), ($n=8$).

Os resultados expostos na Figura 34 mostram que houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os minitoletes revestidos com os géis sintetizados a base de alginato e Laponita RD[®]

e que possuem em sua composição hidróxidos duplos lamelares e sais básicos lamelares quando comparadas ao controle absoluto do experimento.

As Figuras 34(a) e 34(b) apresentam o mesmo padrão de resultados, onde T5 e T3 apresentaram médias levemente superiores aos tratamentos T4 e T2 apesar de não haver diferença estatística entre eles. Esses tratamentos, T5 e T3, foram revestidos por um material lamelar que continha biorreguladores de crescimento e nitrato entre suas lamelas nos quais os minitoletes foram revestidos por um gel e que tem em sua composição sais básicos lamelares com biorregulador e nitrato.

E, os resultados obtidos podem estar associados ao fato de o nitrato presente nas lamelas do material ter sido absorvido pelo minitolete e, uma vez que o nitrato se encontra no interior da célula pode ter quatro destinos diferentes. Segundo Purcino et al., (2000) dois caminhos favorecem o desenvolvimento da planta, como, por exemplo, o NO_3^- nas raízes pode ser reduzido primeiramente a nitrito (NO_2^-) e posteriormente a NH_4^+ para finalmente ser assimilado como aminoácido e contribuir para o crescimento das raízes. Outro destino do nitrato absorvido é a parte aérea onde é reduzido a NH_4^+ e assimilado como aminoácido, promovendo dessa forma o crescimento geral da planta.

A possível explicação para os tratamentos que continham HDL incorporado aos revestimentos apresentarem uma média levemente inferior aos tratamentos que continham SBL em sua composição pode estar relacionado a presença de Al^{3+} na estrutura do HDL. Pois, esse cátion pode influenciar negativamente no desenvolvimento da planta. Segundo Oliveira, (1981), que estudou a adição desse cátion em soluções nutritivas em diferentes tipos de cultivares de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), o Al^{3+} afetou o desenvolvimento reduzindo a altura das plantas, o comprimento das raízes e o peso seco das mesmas, além de, reduzir a concentração de micronutrientes como Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Com relação aos resultados de massa fresca e seca das raízes demonstrados nas Figuras 34(c) e 34(d) é possível perceber que há diferença significativa apenas entre o controle absoluto e os demais tratamentos e, geralmente essas variáveis possuem alta correlação devido a uma espécie de dependência estabelecida entre elas. Porém, de acordo com Reis, (1979), há uma desvantagem no uso da massa da matéria fresca como objeto de estudo em um experimento devido ao teor de água ser bastante variável devido a diversos fatores como, por exemplo, o local de pesagem que pode influenciar na perda de água por transpiração.

As Figuras 34(e) e 34(f) apresentam médias referentes a grau Brix e massa seca das folhas respectivamente e analisando os gráficos é possível perceber que há diferença significativa apenas entre o controle absoluto e os demais tratamentos. Dessa forma, é possível

perceber que as auxinas, liberadas pelos materiais híbridos, tem função importante na interação com microrganismos fixadores de nitrogênio na rizosfera em plantas de cana-de-açúcar (ASHRAF; RASOOL; MIRZA, 2011), e assim como também podem influenciar numa melhor fixação biológica de nitrogênio nas plantas (SELIGA, 1998).

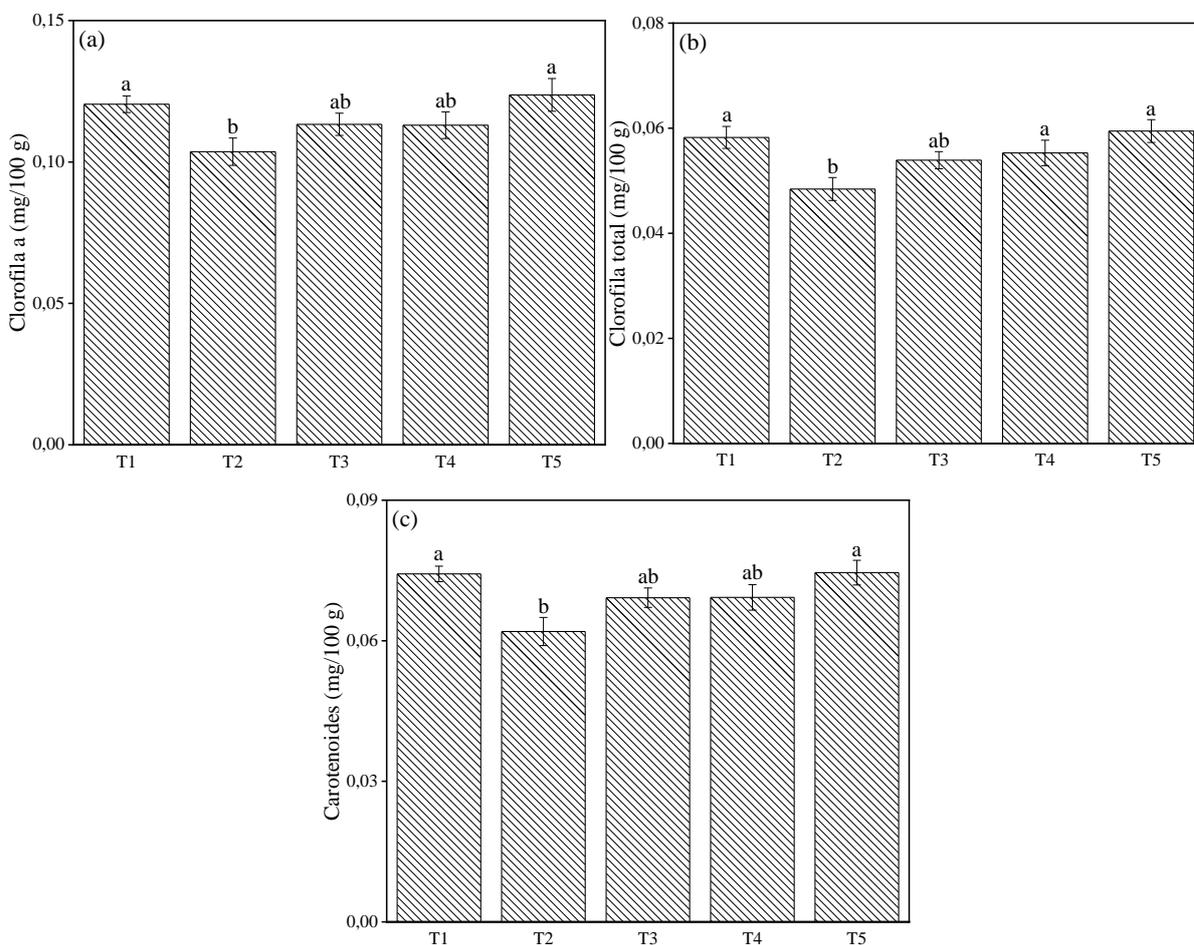


Figura 35. Teor de pigmentos foliares: (a) clorofila a; (b) clorofila total; e (c) carotenóides em minitoletes de cana-de-açúcar sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) ($P < 0,05$), (n=8).

Em relação ao teor dos pigmentos foliares representados nas Figuras 35(a), 35(b) e 35 (c) observa-se que estatisticamente não há diferença significativa entre os tratamentos. E, apesar de não haver diferença significativa, era esperado que os tratamentos que continham auxina incorporada ao revestimento apresentassem um valor superior ao obtido no controle absoluto. Pois, de acordo com Piotrowska-Niczyporuk (2014), quando utilizados, os ácidos indol-3-acético (AIA) e indol-3-butírico (AIB) em *Chlorella vulgaris* obtiveram um valor superior de pigmentos foliares quando comparados a testemunha.

Uma forma de explicar os resultados obtidos em T1 seria o chamado efeito de senescência foliar nos demais tratamentos, sendo ele um processo natural no desenvolvimento da planta. Porém, na maioria dos casos está associada a algum tipo de estresse sofrido pela mesma, como, por exemplo, alteração na umidade do solo, na temperatura do ar ou até mesmo na resposta a luz. E, o fato de o tratamento estar em estágio intermediário de desenvolvimento no período de avaliação do teor de pigmento, as plantas com o melhor desempenho no crescimento radicular, foram as mesmas que encontraram um ambiente mais restritivo, promovido pelo tamanho do vaso. Assim nota-se um resultado sobressalente das plantas controles sobre os demais tratamentos, corroborando com nossa hipótese de que este tratamento sofreu um atraso na sua maturação. A Figura 36 apresenta os tratamentos citados e, a partir dela, é possível visualizar que T1 teve o desenvolvimento defasado quando comparado aos demais.

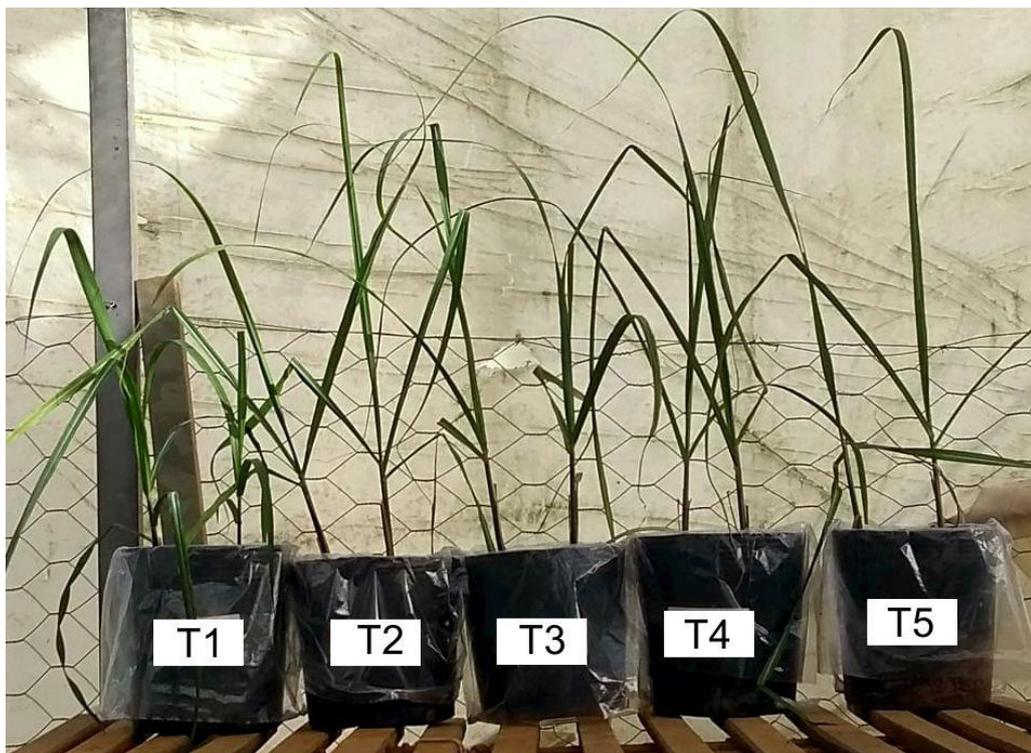


Figura 36. Plantas de cana-de-açúcar aos 75 dias após o plantio, sendo T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL).

A Figura 37 apresenta gráficos referentes a assimilação de CO₂ nas folhas (a), condutância estomática (b), pressão interna de CO₂ (c), eficiência no uso da água (d), transpiração foliar (e) e efetividade na carboxilação instantânea (f). E, analisando os gráficos exibidos é possível observar que não há diferença significativa entre eles ($P < 0,05$).

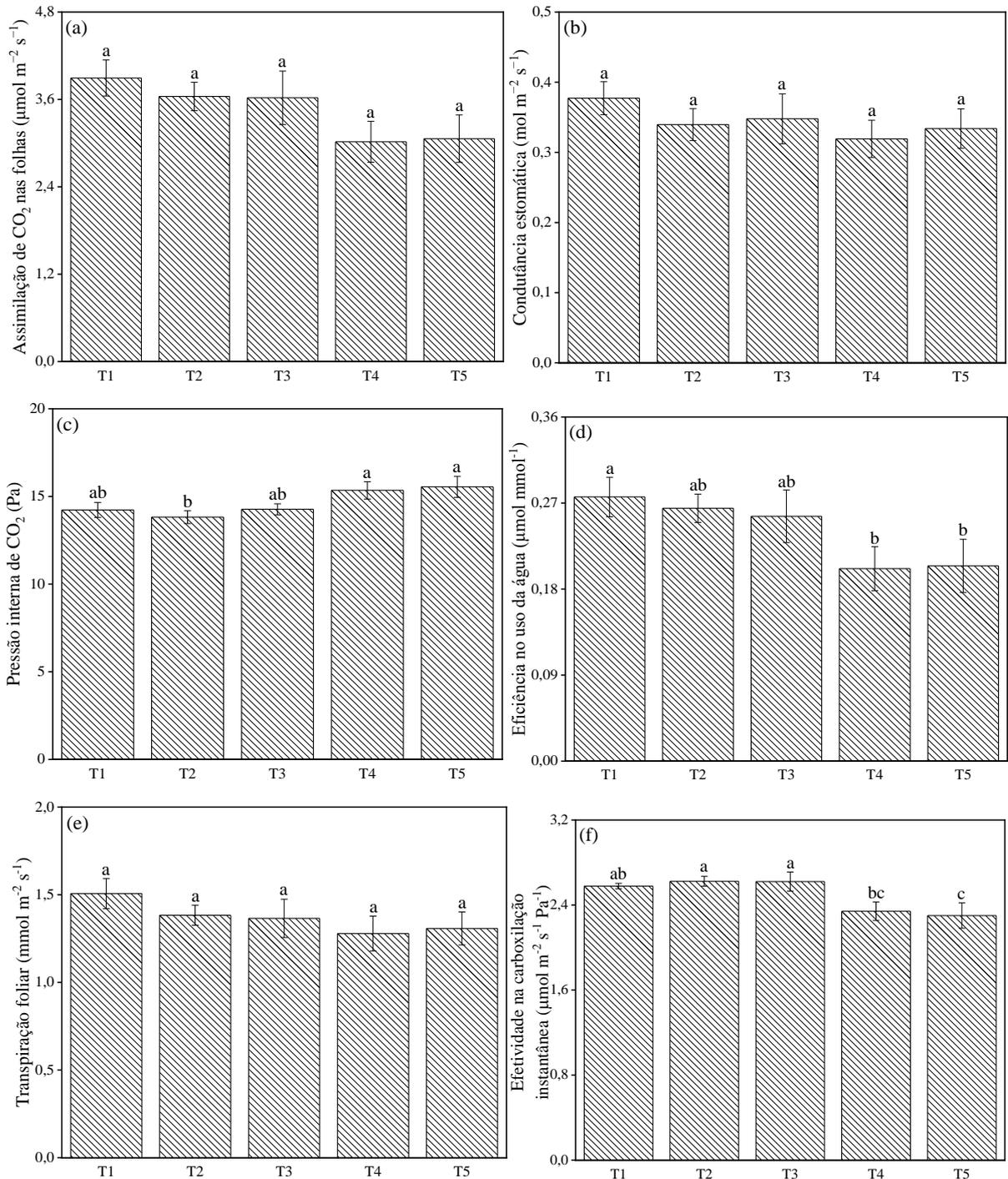


Figura 37. Assimilação de CO₂ nas folhas (a), condutância estomática (b), pressão interna de CO₂ (c), eficiência no uso da água (d), transpiração foliar (e) e efetividade na carboxilação instantânea (f) em minitoleres de cana-de-açúcar sendo os tratamentos denominados como: T1 (controle absoluto), T2 (Alg-Lap-Zn₃Al-ANA-HDL), T3 (Alg-Lap-ZnCu-ANA-SBL), T4 (Alg-Lap-Zn₃Al-AIB-HDL), T5 (Alg-Lap-ZnCu-AIB-SBL). Médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t (LSD) (P < 0,05), (n=8).

Dessa forma, analisando cada gráfico separadamente temos que, na Figura 37(a) onde os valores referentes a assimilação de CO₂ nas folhas (A) estão representados é possível observar uma tendência nos resultados que se assemelham ao resultados obtidos por Singh,

(2019), na utilização de auxinas como ANA, AIB e AIA na indução do crescimento de *Shorea* robusta.

As Figuras 37(b) e 37(e) expressam os valores da condutância estomática (g_s) e da transpiração foliar (E) e, apresentam quase os mesmos resultados que na Figura 36(a). O fato dos resultados provenientes dos tratamentos T2, T3, T4 e T5 estarem abaixo numericamente de T1 pode estar relacionado a questões voltadas para a idade da planta e também a senescência das folhas de acordo com Damascos et al., (2005).

De acordo com Chaves, (2015), quando as folhas estão no estágio inicial de desenvolvimento e ampliação devem possuir maiores taxas respiratórias e fotossintéticas assim como também devem fazer uso de nutrientes e água de outras partes da planta. Ainda segundo ele, após um certo período o crescimento e a expansão dessa folha tendem a se consolidar, tornando-se uma folha madura fisiologicamente e com o tempo, ao envelhecer a mesma entra num processo chamado de senescência natural, reduzindo sua capacidade de realizar o processo de fotossíntese, ou seja, diminuindo dessa forma sua funcionalidade e também sua eficiência.

Partindo do princípio de que, haverá redução na capacidade de realização do processo fotossintético e que essa redução pode ser atribuída a senescência natural das folhas, como também, ao fato da planta estar sofrendo um estresse hídrico foliar temos que, em decorrência disso, haverá um aumento na concentração interna de CO_2 (C_i). E, o aumento dessa variável, de acordo com Machado et al., (1999) pode estar relacionado à queda na atividade das enzimas envolvidas no processo de fixação dessa molécula.

Analisando os resultados obtidos na Figura 37(c) que se referem a concentração interna de CO_2 (C_i) na cana-de-açúcar temos que, os resultados estão diretamente relacionados aos resultados obtidos nas demais variáveis, pois conforme C_i aumentar e haver decréscimo em g_s sob condições de deficiência hídrica haverá também o decréscimo na assimilação de CO_2 (A) conforme demonstrado nas Figuras 37(a) e (b). E isso, é decorrente de fatores como, por exemplo, o aumento da resistência estomática, o efeito causado pelo estresse hídrico sobre A que é indicado pela redução na variável que avalia a eficiência da carboxilação (A/C_i) e tem os resultados exibidos na Figura 37(f).

Na Figura 37(d) têm-se os resultados observados na eficiência do uso da água que é caracterizada como a quantidade de água transpirada pela planta e obtido através da relação entre a assimilação de CO_2 nas folhas e a condutância estomática e, conforme a planta absorve CO_2 para o processo de fotossíntese, percentuais de água são perdidos pelo processo de transpiração como citado anteriormente (2010).

Os resultados obtidos na Figura 37(f) são relacionados a variável chamada efetividade na carboxilação instantânea que está relacionado a produção de ATP e NADPH necessários na fixação de CO₂ nas plantas pelo ciclo de Calvin e, que pode ser tirada de uma relação entre a assimilação e a pressão interna de CO₂ nas folhas (MACHADO et al., 2005).

De maneira geral os resultados obtidos nas análises fisiológicas mostraram que os brotos de cana-de-açúcar sofreram pouca influência no uso de compostos nano híbridos associados aos biorreguladores, como, por exemplo, a assimilação de CO₂ e transpiração de H₂O que permaneceram inalterados. Em compensação, a pressão interna de CO₂ demonstra que alguns tratamentos estavam com mais CO₂ retido no interior foliar e dessa forma, é possível presumir que a enzima ribulose bifosfato carboxilase-oxigenase (Rubisco) apresentou baixa eficiência na incorporação de CO₂.

A partir dos resultados observados em todas as figuras expostas, é possível observar que apesar não apresentar os melhores resultados nas análises fisiológicas e, esses podem ser explicados devido ao processo de senescência natural e possivelmente também, em razão do estresse causado pelo ambiente em que se encontravam cultivadas, sendo esse ambiente vasos de 5 L. Mesmo com esse fato, ambos os tratamentos contendo biorreguladores (ANA e AIB) se destacaram no desenvolvimento radicular e aéreo dos brotos de cana-de-açúcar plantados.

Dessa forma, analisando os tratamentos que possuíam hidróxidos duplos e sais básicos lamelares incorporados ao revestimento de uma forma geral, é possível perceber que eles apresentaram bom desenvolvimento tanto radicular quanto aéreo, além de um maior teor nos pigmentos foliares. E esses resultados podem estar relacionados a presença das auxinas no interior dos materiais lamelares presentes nos revestimentos, pois esses tratamentos além de, sua liberação sustentada, também foram capazes de fornecer suprimento contínuo para a planta sem intoxicá-la, promovendo dessa forma um melhor desenvolvimento da mesma.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir sobre a caracterização dos materiais lamelares, que os HDLs e SBLs contendo os biorreguladores ANA e AIB intercalados, apresentaram boa cristalinidade e pureza de fase de acordo com os difratogramas de raios X. Nos HDLs, os valores de espaçamento basais são próximos aos reportados pela literatura. Nos SBLs, a troca parcial originou materiais inéditos.

As análises de FTIR-ATR evidenciaram a presença de ANA e AIB nos materiais preparados, por meio de bandas características desses compostos orgânicos. A espectrofotometria na região do infravermelho também foi importante para a confirmação da

troca parcial entre o nitrato e os ânions dos ácidos ANA e AIB nos SBLs, devido a presença de bandas referentes a esse íon nos materiais após o processo de troca.

Com relação a caracterização dos revestimentos orgânico-inorgânicos sintetizados com a incorporação de materiais lamelares, as técnicas de caracterização utilizadas, DRXP e FTIR-ATR, forneceram informações sobre a cristalinidade, composição e estrutura além de, permitir identificar características dos materiais precursores, evidenciando a interação entre o alginato de sódio e a Laponita RD[®] após a síntese dos filmes híbridos. É possível concluir que após o processo de esfoliação e incorporação ao alginato de sódio, a Laponita RD[®] passou a apresentar uma melhor organização estrutural devido aos picos basais serem mais intensos e melhor definidos.

Para os testes de liberação “*in vitro*” dos filmes a base de alginato e Laponita RD[®] com materiais lamelares (HDLs e SBLs) incorporados a sua composição, os perfis de liberação apresentados mostraram que para a liberação cumulativa em pH = 7,0 ocorreu de forma mais rápida quando comparado com o estudo realizado em pH = 5,0. A maior taxa de liberação em pH = 7,0 se deve as propriedades de intumescimento dos poros quando analisadas em diferentes faixas de pH, controlando dessa forma a liberação do biorregulador em solução. Por meio dos parâmetros cinéticos de dissolução analisados foi possível confirmar a propriedade de liberação sustentada desses materiais.

Para o bioensaio 1, referente a concentração ótima de biorreguladores de crescimento em diferentes revestimentos, concluiu-se que a concentração ideal para os revestimentos foi 0,0005 mg·L⁻¹ para os biorreguladores, pois a mesma satisfaz a condição inicial da cultura da cana-de-açúcar. O revestimento que apresentou as melhores respostas fisiológicas no broto foi o que continha a Laponita RD[®] incorporada ao alginato de sódio na proporção 1:4 (V/V), pois devido a ação do revestimento as reservas de açúcares dos minitoletes reservas foram preservadas, evitando dessa forma a oxidação acelerada e uma melhor distribuição dos açúcares de reserva entre as raízes e folhas em desenvolvimento, além de fornecer um efeito contínuo de ação sobre o desenvolvimento radicular.

Para os resultados do bioensaio 2, referente ao cultivo de cana-de-açúcar em casa de vegetação utilizando um revestimento a base de alginato de sódio e Laponita RD[®] com HDLs e SBLs intercalados com auxinas, houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os tratamentos e o controle absoluto. Em todas as variáveis relacionadas ao desenvolvimento radicular, aéreo e também no teor dos pigmentos foliares os revestimentos orgânico-inorgânicos sintetizados com materiais lamelares incorporados a sua composição apresentaram ótimos resultados. Esses

resultados podem indicar que a intercalação de auxinas (ANA e AIB) entre as lamelas desses materiais, além de fornecer uma propriedade de liberação sustentada também foram capazes de fornecer suprimento contínuo para a planta sem intoxicá-la.

No geral, este estudo revelou que estes materiais podem ser utilizados como filmes para o recobrimento de minitoletes de cana-de-açúcar, pois, os revestimentos contribuíram para uma boa retenção da H₂O além do aumento do efeito de barreira diminuindo dessa forma a troca de gases e com isso, favorecendo o processo de brotação devido à baixa oxidação dos açúcares presentes nos minitoletes. Além disso, os HDLs e SBLs incorporados aos filmes, estimularam o desenvolvimento dessas plantas, liberando lentamente os biorreguladores ANA e AIB. Desse modo, os materiais híbridos produzidos se apresentam como uma alternativa para o segmento canavieiro pois, ao manter os índices de brotação elevados reduz os custos operacionais.

6. PERSPECTIVAS

Esse estudo abre caminhos para outros trabalhos, como, por exemplo, a incorporação de macro e micronutrientes aos revestimentos produzidos neste trabalho, tendo como finalidade melhorar o desenvolvimento da parte aérea e radicular das plantas. Ou seja, produzir novos revestimentos adicionando os macros e micronutrientes aos revestimentos já sintetizados com materiais lamelares intercalados com auxinas em sua composição.

Outra possibilidade seria a utilização desses revestimentos em outras culturas. Em plantas, poderia ser estudado para uso de liberação sustentada de agroquímicos, tendo como finalidade o controle de pragas.

Abre possibilidade também para síntese de novos HDLs e SBLs intercalados com diferentes biorreguladores, para a formação de novos filmes híbridos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDI, Syed Sibte Asghar; AZIM, Yasser; GUPTA, Abhishek Kumar; PRADEEP, Chullikkattil P. Cocrystals of indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid: Synthesis, structural characterization and Hirshfeld surface analysis. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1166, p. 202–213, 2018. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.04.035. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.035>.

ALBRECHT, Leandro Paiola; RIZZATTI, Marizangela; BARBOSA, Mauro Cezar; RICCI, Thiago Toshio; JR, Alfredo; ALBRECHT, Paiola. Aplicação De Biorregulador Na Produtividade Do Algodoeiro E Qualidade De Fibra 1 Application of Bioregulator and Production of the Cotton Plant and Quality of Fiber. **Scientia**, [S. l.], v. 1125, n. June 2009, p. 191–198, 2005.

ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; COTTET, L.; MELLO, C.

A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 332, n. 1, p. 46–53, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.12.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012>.

ANDERSON, H. M.; ABBOTT, A. J.; WILTSHIRE, S. MICRO-PROPAGATION OF STRAWBERRY PLANTS IN VITRO - EFFECT OF GROWTH REGULATORS ON INCIDENCE OF MULTI-APEX ABNORMALITY. **Scientia Horticulturae**, [S. l.], v. 16, p. 331–341, 1982.

ARKAS, Michael; ALLABASHI, Roza; TSIOURVAS, Dimitris; MATTAUSCH, Eva Maria; PERFLER, Reinhard. Organic/inorganic hybrid filters based on dendritic and cyclodextrin “nanosponges” for the removal of organic pollutants from water. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 8, p. 2771–2777, 2006. DOI: 10.1021/es052290v.

ASHRAF, Muhammad Arslan; RASOOL, Mahmood; MIRZA, Muhammad Sajjad. Nitrogen Fixation and Indole Acetic Acid Production Potential of Bacteria Isolated from Rhizosphere of Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). **Advances in Biological Research**, [S. l.], v. 5, n. 6, p. 348–355, 2011.

BADRUDDOZA, Abu Zayed Md; GODFRIN, P. Douglas; MYERSON, Allan S.; TROUT, Bernhardt L.; DOYLE, Patrick S. Core–Shell Composite Hydrogels for Controlled Nanocrystal Formation and Release of Hydrophobic Active Pharmaceutical Ingredients. **Advanced Healthcare Materials**, [S. l.], v. 5, n. 15, p. 1960–1968, 2016. DOI: 10.1002/adhm.201600266.

BARBE, Jean Michel; CANARD, Gabriel; BRANDÈS, Stéphane; GUILARD, Roger. Selective chemisorption of carbon monoxide by organic-inorganic hybrid materials incorporating cobalt(III) corroles as sensing components. **Chemistry - A European Journal**, [S. l.], v. 13, n. 7, p. 2118–2129, 2007. DOI: 10.1002/chem.200601143.

BARROS, E. S. C.; DA SILVA, J. A. B.; SIMÕES, W. L.; LOPES, I.; DO NASCIMENTO, F. M. F.; SANTOS, I. E. A.; NERY, F. M. T. BIOESTIMULANTE E O CULTIVO DA CANA DE AÇÚCAR EM CONDIÇÕES SEMIÁRIDAS. In: XXV CONIRD – CONGRESSO NACIONAL DE IRRIGAÇÃO E DRENAGEM 2015, **Anais [...]**. [s.l.: s.n.] p. 1209–1214. Disponível em: <http://www.genoscope.cns.fr/spip/-Saccharum-spp-.html>.

BELLITTO, Carlo; BAUER, Elvira M.; RIGHINI, Guido. Organic-inorganic hybrids: From magnetic perovskite metal(II) halides to multifunctional metal(II) phosphonates. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 289–290, n. 1, p. 123–136, 2015. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.005>.

BIN HUSSEIN, Mohd Zobir; ZAINAL, Zulkarnain; YAHAYA, Asmah Hj; FOO, Dickens Wong Vui. Controlled release of a plant growth regulator, α -naphthaleneacetate from the lamella of Zn-Al-layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 82, n. 2–3, p. 417–427, 2002. a. DOI: 10.1016/S0168-3659(02)00172-4.

BIN HUSSEIN, Mohd Zobir; ZAINAL, Zulkarnain; YAHAYA, Asmah Hj; VUI FOO, Dickens Wong. Microwave-assisted aging of organic-inorganic hybrid nanocomposite of α -naphthaleneacetate in the lamella of Zn-Al-layered double hydroxide. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 89–95, 2002. b. DOI: 10.1023/A:1021283511165.

CASTRO, Gustavo Franco De; MATTIELLO, Edson Marcio; FERREIRA, Jader Alves; ZOTARELLI, Lincoln; TRONTO, Jairo. Synthesis, characterization and agronomic use of alginate microspheres containing layered double hydroxides intercalated with borate. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], 2020. DOI: 10.1039/c9nj06042a.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 11, p. 173–301, 1991. DOI: 10.1007/BF03263563.

CHAVES, VINICIUS DE VICENTE. Trocas gasosas e fluorescência da clorofila a em

genótipos de cana-de-açúcar infestados por cigarrinhas-das-raízes *Mahanarva fimbriolata*. [S. l.], 2015.

CHEN, Shuqin; GAO, Jianmei; CHANG, Junyu; ZHANG, Yu; FENG, Liang. Organic-inorganic manganese (II) halide hybrids based paper sensor for the fluorometric determination of pesticide ferbam. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 297, n. June, p. 126701, 2019. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126701. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126701>.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 967–984, 2009. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>.

COPEES, D. L.; MANDEL, N. L. Effects of IBA and NAA treatments on rooting Douglas-fir stem cuttings. **New Forests**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 249–257, 2000. DOI: 10.1023/A:1006752717350.

CUSSLER, E. L.; HUGHES, Stephanie E.; WARD, William J.; ARIS, Rutherford. Barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 161–174, 1988. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80877-7.

DAMASCOS, Maria Angélica; RONQUIM, Carlos Cesar; PRADO, Carlos Henrique Britto Assis. Gas exchange and plant growth after defoliation on *Leandra lacunosa*, a cerrado woody species with continuous leaf production. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [S. l.], v. 48, n. 6, p. 967–974, 2005. DOI: 10.1590/S1516-89132005000800013.

DAS, D.; ZHANG, S.; NOH, I. Synthesis and characterizations of alginate- α -tricalcium phosphate microparticle hybrid film with flexibility and high mechanical property as biomaterials. **Biomedical Materials**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 0–31, 2018.

DE CARVALHO EUFRÁSIO PINTO, Marina et al. Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: Preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 225, p. 342–354, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.01.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.012>.

DE CASTRO, Vander A.; DUARTE, Valber G. O.; NOBRE, Danúbia A. C.; SILVA, Geraldo H.; CONSTANTINO, Vera R. L.; PINTO, Frederico G.; MACEDO, Willian R.; TRONTO, Jairo. Plant growth regulation by seed coating with films of alginate and auxin-intercalated layered double hydroxides. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S. l.], v. 11, p. 1082–1091, 2020. DOI: 10.3762/bjnano.11.93.

DUTRA, J. A. P.; CARVALHO, S. G.; ZAMPIROLI, A. C. D.; DALTOÉ, R. D.; TEIXEIRA, R. M.; CARETA, F. P.; COTRIM, M. A. P.; ORÉFICE, R. L.; VILLANOVA, J. C. O. Papain wound dressings obtained from poly(vinyl alcohol)/calcium alginate blends as new pharmaceutical dosage form: Preparation and preliminary evaluation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [S. l.], v. 113, p. 11–23, 2017. DOI: 10.1016/j.ejpb.2016.12.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.12.001>.

ELBARBARY, Ahmed M.; EL-REHIM, Hassan A. Ab.; EL-SAWY, Naeem M.; HEGAZY, El Sayed A.; SOLIMAN, El Sayed A. Radiation induced crosslinking of polyacrylamide incorporated low molecular weights natural polymers for possible use in the agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 176, p. 19–28, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.050>.

ELMONGY, Mohamed S.; CAO, Yan; ZHOU, Hong; XIA, Yiping. Root Development Enhanced by Using Indole-3-butyric Acid and Naphthalene Acetic Acid and Associated Biochemical Changes of In Vitro Azalea Microshoots. **Journal of Plant Growth Regulation**, [S. l.], v. 37, n. 3, p. 813–825, 2018. DOI: 10.1007/s00344-017-9776-5. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1007/s00344-017-9776-5>.

EMBRAPA SOLOS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094003/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos>.

FAUSTINI, Marco; NICOLE, Lionel; RUIZ-HITZKY, Eduardo; SANCHEZ, Clément. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 28, n. 27, p. 1–30, 2018. DOI: 10.1002/adfm.201704158.

FERREIRA, Daniel Furtado. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, [S. l.], v. 35, n. 6, p. 1039–1042, 2011. DOI: 10.1590/s1413-70542011000600001.

GABRIEL, Garduque Renz; JOSHUA, Gococo Brandon; ASHLEY, Yu Caitlin; JAKE, Nalzar Paul; TERENCE, Tumolva. Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/sodium alginate/hydroxypropyl cellulose hydrogel for agricultural water storage and controlled nutrient release. **Solid State Phenomena**, [S. l.], v. 304 SSP, p. 51–57, 2020. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.304.51.

GILL, Raman; MALHOTRA, P. K.; GOSAL, S. S. Direct plant regeneration from cultured young leaf segments of sugarcane. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture**, [S. l.], v. 84, n. 2, p. 227–231, 2006. DOI: 10.1007/s11240-005-9015-9.

GROSSMANN, Klaus. Mediation of Herbicide Effects by Hormone Interactions. **Journal of Plant Growth Regulation**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 109–122, 2003. DOI: 10.1007/s00344-003-0020-0.

HWANG, Sung Ho; HAN, Yang Su; CHOY, Jin Ho. Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [S. l.], v. 22, n. 9, p. 1019–1022, 2001.

IOTTI, Marco; FABBRI, Paola; MESSORI, Massimo; PILATI, Francesco; FAVA, Patrizia. Organic-inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly(lactic acid) films for food packaging applications. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 17, n. 1, p. 10–19, 2009. DOI: 10.1007/s10924-009-0120-4.

JAMES, David J. Adventitious root formation ‘in vitro’ in apple rootstocks (*Malus pumila*) I. Factors affecting the length of the auxin-sensitive phase in M.9. **Physiologia Plantarum**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 149–153, 1983. DOI: 10.1111/j.1399-3054.1983.tb00745.x.

JOSHI, Yogesh M. Model for cage formation in colloidal suspension of laponite. **Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 127, n. 8, p. 1–6, 2007. DOI: 10.1063/1.2779026.

KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2nd. ed. [s.l.] : Wiley, 1974.

KOBIN, Björn; GRUBERT, Lutz; BLUMSTENGEL, Sylke; HENNEBERGER, Fritz; HECHT, Stefan. Vacuum-processable ladder-type oligophenylenes for organic-inorganic hybrid structures: Synthesis, optical and electrochemical properties upon increasing planarization as well as thin film growth. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 22, n. 10, p. 4383–4390, 2012. DOI: 10.1039/c2jm15868j.

KROON, M. ;.; WEGDAM, G. H. ;.; SPRIK, Rudolf; KROON, Mark; WEGDAM, Gerard H.; SPRIK, Rudolf. Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal partic. **Physical Review E**, [S. l.], v. 54, n. 6, p. 6541–6550, 1996. Disponível em: <https://journals.aps.org/pre/pdf/10.1103/PhysRevE.54.6541>.

LEAKEY, R. R. B.; CHAPMAN, V. R.; LONGMAN, K. A. Physiological studies for tropical tree improvement and conservation. Factors affecting root initiation in cuttings of

Triplochiton scleroxylon K. Schum. **Forest Ecology and Management**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 53–66, 1982. DOI: 10.1016/0378-1127(82)90028-7.

LI, Shifeng; SHEN, Yanming; XIAO, Min; LIU, Dongbin; FAN, Lihui; ZHANG, Zhigang. Simultaneous intercalation of 1-naphthylacetic acid and indole-3-butyric acid into layered double hydroxides and controlled release properties. **Journal of Nanomaterials**, [S. l.], v. 2014, 2014. DOI: 10.1155/2014/862491.

LI, Xian et al. Toward agricultural ammonia volatilization monitoring: A flexible polyaniline/Ti3C2Tx hybrid sensitive films based gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 316, n. March, 2020. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128144.

LIU, Yanfang; SONG, Jian; JIAO, Feipeng; HUANG, Jian. Synthesis, characterization and release of α -naphthaleneacetate from thin films containing Mg/Al-layered double hydroxide. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1064, n. 1, p. 100–106, 2014. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.01.088.

MACEDO, Willian Rodrigues; ARAÚJO, Diego Kitahara; CASTRO, Paulo Roberto de Camargo e. Unravelling the physiologic and metabolic action of thiamethoxam on rice plants. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, [S. l.], v. 107, n. 2, p. 244–249, 2013. DOI: 10.1016/j.pestbp.2013.08.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2013.08.001>.

MACHADO, A. F. L.; FERREIRA, L. R.; SANTOS, L. D. T.; FERREIRA, F. A.; VIANA, R. G.; MACHADO, M. S.; FREITAS, F. C. L. Photosynthetic efficiency and water use in eucalyptus plants sprayed with glyphosate. **Planta Daninha**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 319–327, 2010. DOI: 10.1590/s0100-83582010000200011.

MACHADO, EDUARDO CARUSO; MEDINA, CAMILO LÁZARO; GOMES, MARA DE MENEZES DE ASSIS. Teor de água no substrato de crescimento e fotossíntese em laranja 'Valência'. **Bragantia**, [S. l.], v. 58, n. 2, p. 217–226, 1999. DOI: 10.1590/s0006-87051999000200001.

MACHADO, Eduardo Caruso; SCHMIDT, Patricia Tambelli; MEDINA, Camilo Lázaro; RIBEIRO, E. Rafael Vasconcelos. Photosynthetic responses of three citrus species to environmental factors. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, [S. l.], v. 40, n. 12, p. 1161–1170, 2005. DOI: 10.1590/s0100-204x2005001200002.

MALUCELLI, Giulio. Hybrid organic/inorganic coatings through dual-cure processes: State of the art and perspectives. **Coatings**, [S. l.], v. 6, n. 1, 2016. DOI: 10.3390/coatings6010010.

MEYN, Martina; BENEKE, Klaus; LAGALY, Gerhard. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 32, n. 7, p. 1209–1215, 1993. DOI: 10.1021/ic00059a030.

MIR, Sajjad Husain; NAGAHARA, Larry Akio; THUNDAT, Thomas; MOKARIAN-TABARI, Parvaneh; FURUKAWA, Hidemitsu; KHOSLA, Ajit. Review—Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 165, n. 8, p. B3137–B3156, 2018. DOI: 10.1149/2.0191808jes.

MORZELLE, Maressa Caldeira; PETERS, Leila Priscila; ANGELINI, Bruno Geraldi; CAMARGO E CASTRO, Paulo Roberto; MENDES, Ana Carolina Cabrera Machado. **Agroquímicos estimulantes , extratos vegetais e metabólitos microbianos na agricultura**. [s.l: s.n.].

MUSTAFA, Ghulam; KHAN, Muhammad Sarwar. Differential Role of Indolebutyric Acid in Sugarcane Root Development. **Sugar Tech**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 55–60, 2016. DOI: 10.1007/s12355-014-0362-x.

NABIPOUR, Hafezeh; WANG, Xin; SONG, Lei; HU, Yuan. Laponite-based inorganic-organic hybrid coating to reduce fire risk of flexible polyurethane foams. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 189, n. February, p. 105525, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105525.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105525>.

NANDI, Uttom; TRIVEDI, Vivek; DOUROMIS, Dennis; MENDHAM, Andrew P.; COLEMAN, Nichola J. Layered silicate-alginate composite particles for the ph-mediated release of theophylline. **Pharmaceuticals**, [S. l.], v. 13, n. 8, p. 1–13, 2020. DOI: 10.3390/ph13080182.

NEWMAN, Steven P.; JONES, William. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 148, n. 1, p. 26–40, 1999. DOI: 10.1006/jssc.1999.8330.

NI, Boli; LIU, Mingzhu; LÜ, Shaoyu; XIE, Lihua; WANG, Yanfang. Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 59, n. 18, p. 10169–10175, 2011. DOI: 10.1021/jf202131z.

OH, Seung Taek; KWON, Oh Jin; CHUN, Byoung Chul; CHO, Jae Whan; PARK, Jong Shin. The effect of bentonite concentration on the drug delivery efficacy of a pH-sensitive alginate/bentonite hydrogel. **Fibers and Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 21–26, 2009. DOI: 10.1007/s12221-009-0021-0.

OLIVEIRA, I. P.; MALAVOLTA, E. INFLUENCIA DO ALUMÍNIO NO DESENVOLVIMENTO E COMPOSIÇÃO MINERAL DO FEIJOEIRO (*Phaseolus vulgaris* L.). **Anais da E. S. A. Luiz de Queiroz**, [S. l.], v. 38, p. 327–343, 1981.

PÁLKOVÁ, Helena; MADEJOVÁ, Jana; ZIMOWSKA, Małgorzata; SERWICKA, Ewa M. Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 127, n. 3, p. 237–244, 2010. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.07.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.012>.

PARRA, Vicente et al. New hybrid films based on cellulose and hydroxygallium phthalocyanine. Synergetic effects in the structure and properties. **Langmuir**, [S. l.], v. 23, n. 7, p. 3712–3722, 2007. DOI: 10.1021/la063114i.

PAWAR, Radheshyam R.; LALHMUNSIAMA; GUPTA, Prabuddha; SAWANT, Sandesh Y.; SHAHMORADI, B.; LEE, Seung Mok. Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 114, p. 1315–1324, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.008>.

PAWAR, Siddhesh N.; EDGAR, Kevin J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. **Biomaterials**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 3279–3305, 2012. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.01.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>.

PERARO, Gustavo R.; DONZELLI, Eduardo H.; OLIVEIRA, Pollyanna F.; TAVARES, Denise Crispim; GOMES MARTINS, Carlos H.; MOLINA, Eduardo F.; DE FARIA, Emerson H. Aminofunctionalized LAPONITE® as a versatile hybrid material for chlorhexidine digluconate incorporation: Cytotoxicity and antimicrobial activities. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 195, n. June, p. 105733, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105733. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105733>.

PEREIRA, Leonel; COTAS, João. Alginates - A General Overview. In: **Alginates - Recent Uses of This Natural Polymer**. [s.l.: s.n.]. p. 13. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/57353>. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>.

PEREIRA, R. A.; GOMES JUNIOR, G. A.; SODRÉ, G. A.; DO SACRAMENTO, C. K. Doses e métodos de aplicação de ácido indolbutírico no enraizamento de miniestacas de cacauero. **Magistra**, [S. l.], v. 29, n. December, p. 305–314, 2018.

PEROTTI, Gustavo F.; BARUD, Hernane S.; MESSADDEQ, Younes; RIBEIRO,

Sidney J. L.; CONSTANTINO, Vera R. L. Bacterial cellulose-laponite clay nanocomposites. **Polymer**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 157–163, 2011. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.10.062. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.062>.

PEROTTI, Gustavo F.; TRONTO, Jairo; BIZETO, Marcos A.; IZUMI, Celly M. S.; TEMPERINI, Marcia L. A.; LUGÃO, Ademar B.; PARRA, Duclerc F.; CONSTANTINO, Vera R. L. Biopolymer-clay nanocomposites: Cassava starch and synthetic clay cast films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 320–330, 2014. DOI: 10.5935/0103-5053.20130300.

PIOTROWSKA-NICZYPORUK, Alicja; BAJGUZ, Andrzej. The effect of natural and synthetic auxins on the growth, metabolite content and antioxidant response of green alga *Chlorella vulgaris* (Trebouxiophyceae). **Plant Growth Regulation**, [S. l.], v. 73, n. 1, p. 57–66, 2014. DOI: 10.1007/s10725-013-9867-7.

POP, Tiberia I.; PAMFIL, Doru; BELLINI, Catherine. Auxin control in the formation of adventitious roots. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 307–316, 2011. DOI: 10.15835/nbha3916101.

PRIOLO, Morgan A.; HOLDER, Kevin M.; GREENLEE, Stephen M.; GRUNLAN, Jaime C. Transparency, gas barrier, and moisture resistance of large-aspect-ratio vermiculite nanobrick wall thin films. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 5529–5533, 2012. DOI: 10.1021/am3014289.

PRIOLO, Morgan A.; HOLDER, Kevin M.; GUIN, Tyler; GRUNLAN, Jaime C. Recent advances in gas barrier thin films via layer-by-layer assembly of polymers and platelets. **Macromolecular Rapid Communications**, 2015. DOI: 10.1002/marc.201500055.

PURCINO, A. A. C.; ALVES, V. M. C.; PARENTONI, S. N.; SANTOS, M. X. Como as plantas utilizam os fertilizantes nitrogenados. **Cultivar**, [S. l.], p. 18–20, 2000.

QIU, De peng; HOU, Wan guo. Synthesis and characterization of indole-3-butyric acid/hydroxycalcite-like compound nanohybrids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 336, n. 1–3, p. 12–17, 2009. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.11.028.

RAJAMATHI, Jacqueline Therese; BRITTO, Sylvia; RAJAMATHI, Michael. Synthesis and anion exchange reactions of a layered copper-zinc hydroxy double salt, $\text{Cu}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Chemical Sciences**, [S. l.], v. 117, n. 6, p. 629–633, 2005. DOI: 10.1007/BF02708291.

REIS, Geraldo Gonçalves Dos. Análise de crescimento das plantas: mensuração do crescimento. **Embrapa**, [S. l.], p. 23, 1979. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/172072/1/FL00953-.pdf>.

REIS, Geraldo Gonçalves Dos; REIS, Maria das Graças Ferreira. Fisiologia da brotação de eucalipto com ênfase nas suas relações hídricas. **Série Técnica IPEF**, [S. l.], v. 11, n. 30, p. 9–22, 1997.

SABAH, Fayroz A.; RAZAK, Ibrahim Abdul; KABAA, E. A.; ZAINI, M. F.; OMAR, A. F. Characterization of hybrid organic/inorganic semiconductor materials for potential light emitting applications. **Optical Materials**, [S. l.], v. 107, n. January, p. 110117, 2020. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110117. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110117>.

SACCANI, A.; TOSELLI, M.; MESSORI, M.; FABBRI, P.; PILATI, F. Electrical behavior of PET films coated with nanostructured organic-inorganic hybrids. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 102, n. 5, p. 4870–4877, 2006. DOI: 10.1002/app.24847.

SANCHEZ, Clément; JULIÁN, Beatriz; BELLEVILLE, Philippe; POPALL, Michael. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 15, n. 35–36, p. 3559–3592, 2005. DOI: 10.1039/b509097k.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. De; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da

palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. DOI: 10.1590/s0100-40422012000500025.

SELIGA, Henryka. Nitrogen fixation in several grain legume species with contrasting sensitivities to copper nutrition. **Acta Physiologiae Plantarum**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 263–267, 1998. DOI: 10.1007/s11738-998-0057-6.

SHAIKH, J. S.; PAWAR, R. C.; MOHOLKAR, A. V.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. CuO-PAA hybrid films: Chemical synthesis and supercapacitor behavior. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 257, n. 9, p. 4389–4397, 2011. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.12.069. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.069>.

SINGH, A.; SINGH, S. S. INFLUENCE OF AUXINS ON THE PHYSIOLOGICAL ADAPTABILITY OF SAL (SHOREA ROBUSTA) SAPLINGS OUTSIDE ITS NATURAL HABITAT OF AABR, CHHATTISGARH. **ECO-CHRONICLE**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 34–38, 2019.

SINGH, B.; BOUCHET, J.; ROCHAT, G.; LETERRIER, Y.; MÅNSON, J. A. E.; FAYET, P. Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 201, n. 16–17, p. 7107–7114, 2007. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.01.013.

SONG, Bin; LIANG, Hongxu; SUN, Ruru; PENG, Pai; JIANG, Yun; SHE, Diao. Hydrogel synthesis based on lignin/sodium alginate and application in agriculture. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 144, p. 219–230, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.082.

SONG, Jizhong; FANG, Tao; LI, Jianhai; XU, Leimeng; ZHANG, Fengjuan; HAN, Boning; SHAN, Qingsong; ZENG, Haibo. Organic–Inorganic Hybrid Passivation Enables Perovskite QLEDs with an EQE of 16.48%. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 30, n. 50, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1002/adma.201805409.

TELYSHEVA, Galina; DIZHBITE, Tatiana; EVTUGUIN, Dmitry; MIRONOVA-ULMANE, Nina; LEBEDEVA, Galina; ANDERSONE, Anna; BIKOVENS, Oskars; CHIRKOVA, Jelena; BELKOVA, Lubov. Design of siliceous lignins - Novel organic/inorganic hybrid sorbent materials. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 60, n. 8, p. 687–690, 2009. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.12.051. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.051>.

THOMPSON, Dudley W.; BUTTERWORTH, James T. The nature of laponite and its aqueous dispersions. **Journal of Colloid And Interface Science**, [S. l.], v. 151, n. 1, p. 236–243, 1992. DOI: 10.1016/0021-9797(92)90254-J.

TRONTO, Jairo; CLUDIA, Ana; NAAL, Zeki; BARROS VALIM, Joo. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. **Materials Science - Advanced Topics**, [S. l.], p. 3–32, 2013. DOI: 10.5772/54803.

VALENTINI, Luca; RESCIGNANO, Nicoletta; PUGLIA, Debora; CARDINALI, Marta; KENNY, Josè. Preparation of Alginate/Graphene oxide hybrid films and their integration in triboelectric generators. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 2015, n. 7, p. 1192–1197, 2015. DOI: 10.1002/ejic.201402610.

WAN IBRAHIM, Wan Aini; VELOO, Krishna Veni; SANAGI, Mohd Marsin. Novel sol-gel hybrid methyltrimethoxysilane-tetraethoxysilane as solid phase extraction sorbent for organophosphorus pesticides. **Journal of Chromatography A**, [S. l.], v. 1229, p. 55–62, 2012. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.01.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.022>.

WANG, Long Feng; RHIM, Jong Whan. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 80, p. 460–468, 2015. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.07.007. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.007>.

WANG, Qian; DONG, Fuping; DAI, Jun; ZHANG, Qingpo; JIANG, Meng; XIONG, Yuzhu. Recycled-oil-based polyurethane modified with organic silicone for controllable release of coated fertilizer. **Polymers**, [S. l.], v. 11, n. 3, 2019. DOI: 10.3390/polym11030454.

WANG, Yu Wen; CHEN, Wen Chang. Synthesis, properties, and anti-reflective applications of new colorless polyimide-inorganic hybrid optical materials. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 70, n. 5, p. 769–775, 2010. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.01.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.008>.

WENDLING, Ivar; XAVIER, Aloisio; PAIVA, Haroldo Nogueira De. Influência da minieataquia seriada no vigor de minicepas de clones de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 611–618, 2003. DOI: 10.1590/s0100-67622003000500003.

YAO, Kunhua; CAI, Jie; LIU, Miao; YU, Yan; XIONG, Hanguo; TANG, Shanwen; DING, Shiyong. Structure and properties of starch/PVA/nano-SiO₂ hybrid films. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 86, n. 4, p. 1784–1789, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.008>.

ZHANG, Zipei; ZHANG, Ruojie; DECKER, Eric Andrew; MCCLEMENTS, David Julian. Development of food-grade filled hydrogels for oral delivery of lipophilic active ingredients: PH-triggered release. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 44, p. 345–352, 2015. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.10.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.002>.

ZORLU, Yunus; CAN, Hatice. A novel 1D silver(I) coordination polymer constructed from indol-3-butyric acid: Synthesis, crystal structure and natural bond orbital analysis by DFT. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1037, p. 109–115, 2013. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.12.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.043>.

**APÊNDICE A – HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E SAIS BÁSICOS
LAMELARES SINTETIZADOS**

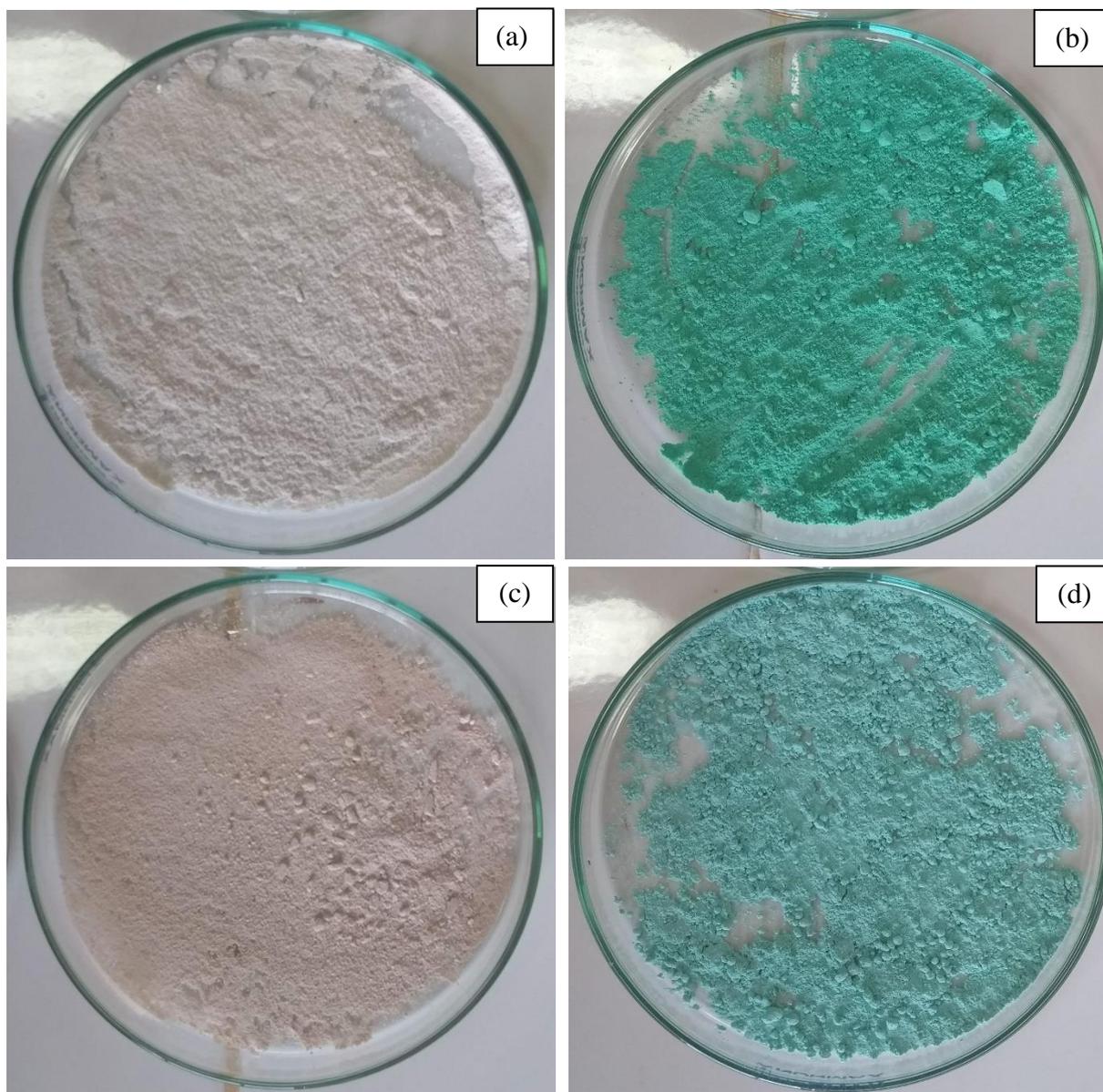


Figura A1. Imagens fotográficas dos materiais lamelares sintetizados, sendo: (a) Zn_3Al -ANA-HDL, (b) ZnCu-ANA-SBL, (c) Zn_3Al -AIB-HDL e (d) ZnCu-AIB-SBL.

APÊNDICE B – BIOENSAIO DE CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE REGULADORES DE CRESCIMENTO USANDO ALGINATO E LAPONITA RD®

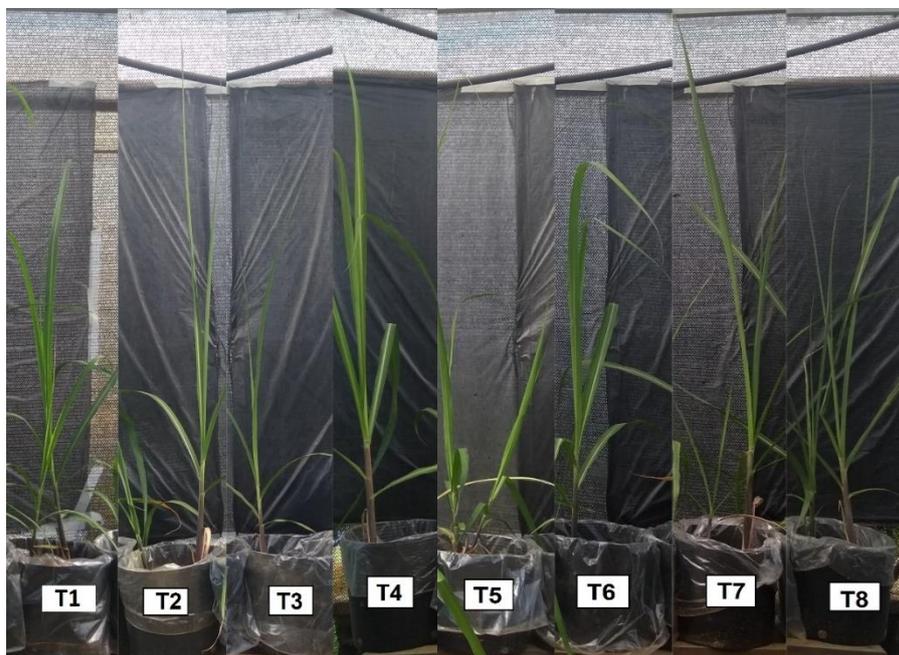


Figura B1. Bioensaio de pré-concentração ótima de ANA em vasos com solo. Sendo T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T3 ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T4 ($0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T5 (revestimento a base de alginato e Laponita RD® (Alg-Lap)), T6 (Alg-Lap + $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA), T7 (Alg-Lap + $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA) e T8 (Alg-Lap + $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ANA).

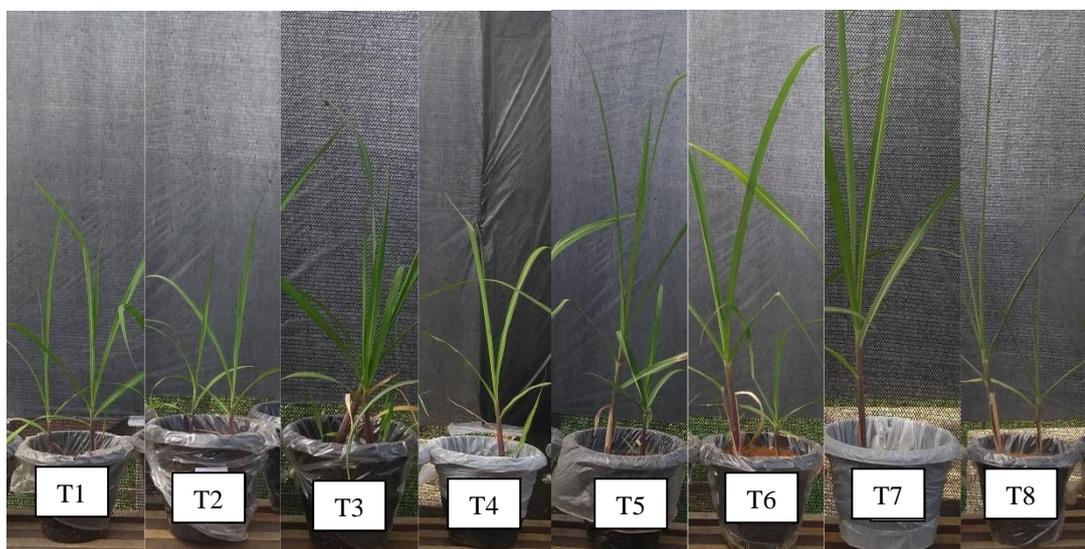


Figura B2. Bioensaio de pré-concentração ótima de AIB em vasos com solo. Sendo T1 (controle absoluto), T2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T3 ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T4 ($0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T5 (revestimento a base de Laponita RD® (Lap)), T6 (Lap + $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB), T7 (Lap + $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB) e T8 (Lap + $0,0005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AIB).

**APÊNDICE C – BIOENSAIO UTILIZANDO REVESTIMENTOS COMPOSTOS POR
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES, SAIS BÁSICOS LAMELARES, ALGINATO
E LAPONITA RD®**



Figura C1. Imagens fotográficas do bioensaio utilizando revestimentos compostos por hidróxidos duplos lamelares, sais básicos lamelares, alginato e Laponita RD® 25 dias após o plantio.



Figura C2. Imagens fotográficas do bioensaio utilizando revestimentos compostos por hidróxidos duplos lamelares, sais básicos lamelares, alginato e Laponita RD® 50 dias após o plantio.