

UYAR.T., HACALOGLU. J., BESENBACHER.F. Electrospun polystyrene fibers containing high temperature stable volatile fragrance/flavor facilitated by cyclodextrin inclusion complexes. *Reactive & Functional Polymers*. V. 69, p.145-150, 2009.

## CARACTERIZAÇÃO HIDROFÍLICA E CINÉTICA DE NANOCOMPÓSITOS ESTRUTURADOS

Adriel Bortolin<sup>1</sup>, Fauze Ahmad Aouada<sup>2</sup>, \*André R. T. Serafim<sup>1</sup>, Caue Ribeiro<sup>1</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP. <sup>2</sup>Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, SP.

\*sera.adr@gmail.com

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

### Resumo

Este trabalho teve como objetivo sintetizar um novo hidrogel constituído por poliacrilamida (PAAm), metilcelulose (MC) e montmorilonita cálcica (MMt) e caracterizá-lo por suas propriedades hidrofílicas, e cinéticas utilizando como meio de intumescimento água e solução de nutriente. Os resultados mostraram que o material hidrolisado apresentou alto grau de intumescimento, cerca de até 5 vezes maiores que os encontrados comercialmente e que a presença da MMt faz com que o nanocompósito absorva água e nutriente mais rapidamente. Porém o aumento da concentração de MMt provoca uma menor absorção de água tanto para os hidrolisados ou não hidrolisados. Quando esse parâmetro é avaliado para a solução de nutriente, observa-se que para os nanocompósitos hidrolisados houve uma inversão dessa tendência, ou seja, o nanocompósito com maior quantidade de argilomineral passa a sorver uma maior quantidade de solução nutritiva. Portanto, o nanocompósito hidrolisado contendo altas cargas de MMt consegue carregar mais nutriente em sua estrutura, isso é um importante fator para uma futura liberação controlada no solo.

**Palavras-chave:** (Hidrogel; Biodegradável; Acrilamida; Metilcelulose; Hidrólise).

### HYDROPHILIC AND KINETIC CHARACTERIZATION OF STRUCTURED NANOCOMPOSITES

#### Abstract

This work aimed to synthesize a novel nanocomposite composed of polyacrylamide (PAAm), methylcellulose (MC) and calcium montmorillonite (MMT) and characterized it by their hydrophilic properties and kinetics of swelling in water and nutrient solution. The results showed that the hydrolyzed material exhibited a high swelling degree, 5 times greater than that found commercially; and the presence of MMT improved the rate of nutrient absorption. However, the increment of MMT concentration causes a lower water absorption for both the hydrolyzed or unhydrolyzed nanocomposites. When Q values were evaluated for the nutrient solution, it was observed that the nanocomposite hydrolyzed to an inversion in this tendency, for example, the nanocomposite with higher amounts of MMT becomes absorb a greater quantity of nutrient solution. Therefore, the hydrolyzate nanocomposite with high amounts of MMT can load more nutrient in their structure, an important factor for a future application in soil.

**Publicações relacionadas:** BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; RIBEIRO, C. LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. "Nanocomposite PAAm:Methyl Cellulose:Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Controlled Release of Fertilizers". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 7431, 2013.

## 1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água e nutrientes no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivares, porém a maior parte desses elementos são perdidos por lixiviação, volatilização, entre outros (WU & LIU). Ainda, o risco de aplicações mal pla-

nejas de fertilizantes tornarem-se em fonte de problemas ambientais é bem conhecido: o excesso de fontes de nitrogênio em água, por exemplo, pode levar à eutrofização de cursos d'água, causando outros impactos não esperados (DE VRIES et al.). Portanto, uma parte reduzida desses elementos é de fato aproveitada pelas plantas, sendo necessário assim associar tecnologias que permitam reter determinados nutrientes quando aplicados, liberando-os em períodos críticos como os de baixa precipitação ou de alta insolação – como, por exemplo, materiais capazes de carregar grandes quantidades de nutrientes em sua estrutura. Assim, neste trabalho, realizou-se a síntese de um novo hidrogel nanocompósito, constituído por poli(acrilamida) (PAAm), utilizando-se o polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) e o argilomineral montmorilonita cálcica (MMt) como modificantes. Tais materiais foram caracterizados por suas propriedades hidrofílicas e cinéticas de intumescimento utilizando em água e solução nutritiva como meio.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os hidrogéis constituídos por poli(acrilamida) (PAAm) e o polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm) em solução aquosa contendo MC e montmorilonita cálcica (MMt),  $\text{Ca}_{0,6}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Foram sintetizados hidrogéis na porcentagem de (1:1), (2:1), (3:1), (4:1) e (1:0) % (m(hidrogel [AAm + MC]) / m[MMt]). Manteve-se a concentração de agente de reticulação N'-N metileno-bisacrilamida constante em relação à AAm. A reação de polimerização / reticulação foi catalisada por N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED), e iniciada por persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). A solução resultante foi transferida para um molde em acrílico onde ficou em repouso por 24 horas para completa polimerização.

A hidroflicidade dos hidrogéis foi investigada a partir de medidas de grau de intumescimento (Q) em diferentes meios. Os valores de Q podem ser calculados como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, e a massa do hidrogel seco (GUO et al.). Os hidrogéis foram colocados diretamente em contato com água Milli-Q® e solução saturada de ureia. Os valores do grau de intumescimento foram monitorados em tempos pré-determinados, podendo-se assim acompanhar sua cinética de intumescimento. Para determinações de Q, os hidrogéis secos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 100 mL de meio. A unidade adotada para Q neste trabalho é expressa por g/g (gramas de água por grama de hidrogel).

O processo de hidrólise dos nanocompósitos foi empregado de acordo com o procedimento descrito por BORTOLIN et al.

Os parâmetros da cinética de intumescimento foram obtidos por meio de medidas cinéticas de Q para os diferentes hidrogéis sintetizados. Para cada curva, o expoente difusional ( $n$ ) e constante de difusão ( $k$ ) foram calculados utilizando a equação de (RITGER & PEPPAS). O parâmetro  $k$  é a constante de difusão e depende do tipo do hidrogel e do meio de intumescimento,  $n$  é o expoente difusional, que fornece informação sobre o tipo de mecanismo de transporte que impulsiona a sorção.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Grau de intumescimento Q

**Tabela 1.** Grau de intumescimento no equilíbrio antes e depois do processo de hidrólise.

Hidrogel	Qeq sem hidrólise	Qeq Hidrolisado	*Qeq sem hidrólise	*Qeq Hidrolisado
(1:1)	45,8 ± 1,7	2188,1 ± 53,4	32,1 ± 2,7	230,8 ± 32,7
(2:1)	60,7 ± 1,1	3241,4 ± 150,2	41,9 ± 0,1	**
(3:1)	62,3 ± 1,0	3382,5 ± 172,5	44,2 ± 0,2	135,7 ± 9,6
(4:1)	72,9 ± 0,5	3300,3 ± 128,0	47,1 ± 2,7	**
(1:0)	90,1 ± 1,7	5403,6 ± 378,9	66,9 ± 1,7	124,2 ± 10,8

\*Intumescimento em solução saturada de ureia

\*\* Não realizado nestas condições

**Tabela 2.** Valores de  $n$  e  $k$  para os hidrogéis sintetizados.

Hidrog.	Água Milli Q		Ureia	
	$k \times 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$n$	$k \times 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$n$
(1:1)	27 ± 4,2	0,63 ± 0,03	0,56 ± 0,041	0,66 ± 0,09
(3:1)	19 ± 1,7	0,64 ± 0,03	0,12 ± 0,035	0,63 ± 0,08
(1:0)	17 ± 1,3	0,49 ± 0,02	0,07 ± 0,041	0,62 ± 0,05

Tanto para os hidrogéis hidrolisados quanto para os não hidrolisados o grau de intumescimento se mostrou totalmente dependente da concentração do argilomineral. Quando se aumenta a concentração de montmorilonita cálcica na matriz polimérica do hidrogel, o grau de intumescimento reduz consideravelmente. Para o hidrogel sem tratamento de hidrólise, o valor do grau de intumescimento no equilíbrio (Qeq) reduziu de 90,1 ± 1,7 g/g no hidrogel sem argila para 45,8 ± 1,7 g/g no hidrogel (1:1). Para esses mesmos hidrogéis, a redução ainda mais acentuada após o tratamento de hidrólise. Os valores de Qeq reduziram de 5403,6 ± 378,9 g/g para 2188,1 ± 53,4 g/g para os hidrogéis hidrolisados (1:1) Hd. e (1:0) Hd., respectivamente. Isto pode estar relacionado ao aumento dos entrelaçamentos físicos entre as cadeias formadora do hidrogel e as placas constituintes da argila montmorilonita cálcica. Outro fator que também pode contribuir para os valores menores de intumescimento é o aumento da resistência mecânica do hidrogel, pois com as cadeias mais rígidas, se torna mais difícil a expansão das cadeias. Esses altos valores de intumescimento obtidos para os hidrogéis nanoestruturados, são em média 5 vezes maiores aos valores de Q para hidrogéis aplicáveis em sistemas agrícolas encontrados na literatura e mesmo na condição extrema, quando o material (1:1) é hidrolisado obtém-se valores cerca de 2 vezes maiores que os valores de Q comumente encontrados para os hidrogéis, que gira em torno de 1000. Note-se que este elevado valor de intumescimento obtido para todas as condições de amostras hidrolisadas também compromete a resistência mecânica dos mesmos, como notado anteriormente.

A TABELA 1 mostra o aumento do grau de intumescimento ocasionado pela hidrólise do hidrogel tanto em água quanto em solução saturada de ureia. O aumento considerável do Qeq após a hidrólise se deve em sua maior parte pela conversão total ou parcial dos grupamentos amida por carboxílico, conferindo assim, maior interação com água pelo hidrogel e também o grau de intumescimento no equilíbrio para os hidrogéis em solução saturada de ureia. Observa-se que o padrão de variação do grau de intumescimento segue, para os materiais hidrolisados, o mesmo padrão observado para os não hidrolisados. Porém, na condição de intumescimento na presença de ureia, observa-se uma redução de uma ordem de grandeza nos valores totais, que indica que a ureia compete pelos mesmos sítios de adsorção que a água. Ainda, o caráter bidentado da ureia pode implicar em aumento da intercalação de cadeias separadas, influenciando mais na queda de Qeq. Nesta condição, a presença do argilomineral mostrou tendência inversa à observada no intumescimento em água, aumentando o valor de Qeq de acordo com o aumento da massa de argila no nanocompósito. Este fator provavelmente deve-se ao efeito de separação de cadeias promovido pelo argilomineral, que interfere na adsorção da ureia evitando que a sua presença compacte a estrutura do hidrogel.

### 3.2 Parâmetros da cinética de intumescimento

Os parâmetros cinéticos dos materiais foram realizados apenas com os hidrogéis sem o tratamento de hidrólise. Para hidrogéis em formato cilíndrico, os valores de  $n$  entre 0,45 e 0,50 correspondem à difusão Fickiana, ou seja, o comportamento de difusão se dá apenas por equilíbrio da solução. Um valor de  $n$  aproximadamente 1,0 indica que a difusão do solvente para o interior do gel ocorre por relaxamento das cadeias que compõe a rede. Para  $0,5 < n < 1,0$  a difusão ocorre por transporte anômalo (ou não-Fickiana), ou seja, o processo de difusão sofre interferência do processo de relaxação das cadeias do hidrogel. A TABELA 2 mostra os valores obtidos para as constantes cinéticas  $n$  e  $k$  dos hidrogéis estudados. Para os hidrogéis contendo montmorilonita cálcica (1:1) e (3:1) intumescidos em água e os três tipos intumescidos em solução aquosa saturada de ureia, os valores de  $n$  se encontram entre 0,5 e 1,0, indicando que a difusão ocorre por transporte anômalo. Enquanto para o hidrogel sem a presença da argila, o valor de  $n$  foi próximo de 0,5, correspondendo a difusão Fickiana. Pelo parâmetro cinético  $k$ , nota-se que a presença de argila na matriz polimérica faz com o hidrogel absorva água mais rapidamente, cerca de 1,6 vezes mais rápido comparando-se o hidrogel (1:1) com o puro (1:0). Este aumento na velocidade de sorção é ainda mais evidente para as soluções contendo nutriente ureia, onde observa-se um aumento aproximadamente de 8,0 vezes, a velocidade com que o nanocompósito absorve água

ou solução nutritiva é um fator de extrema importância para aplicação no setor agrícola, visto que, em muitas regiões ocorrem rápidas precipitações, sendo necessário que o material consiga captar maior quantidade de insumos em curtos períodos, para que em épocas com poucas chuvas ou irrigações este material possa liberar aos poucos o que foi adsorvido.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os nanocompósitos sintetizados, principalmente os hidrolisados se destacaram por serem até 50,0% mais baratos e pelos altos valores de grau de intumescimento Q e também pela maior capacidade de carregar uma solução nutritiva, fatores que o tornam bastante interessante para uma aplicação agrícola.

#### AGRADECIMENTOS

FAPESP, CAPES, CNPQ, FINEP, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, UFSCar.

#### REFERÊNCIAS

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; RIBEIRO, C. LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. “Nanocomposite PAAm:Methyl Cellulose:Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Controlled Release of Fertilizers”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 7431, 2013.

De Vriesa, J. W.; Groenesteina, C. M. & De Boerb, I.J.M. “Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy” *J. ENVIRON. MANAGE.* 102 : 173, 2012.

GUO, M.; LIU, M.; ZHAN, F. & WU, L. “Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 : 4206, 2005.

RITGER, P. L. & PEPPAS, N. A. “A simple equation for description of solute release II: Fickian and anomalous release from swellable devices”. *J. Controlled Release*, 5: 37, 1987.

WU, L. & LIU, M. “Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention”. *Carbohydr. Polym.* 72: 240, 2008.

---

## OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA E HIDROXIAPATITA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Eden Batista Duarte<sup>1</sup>, Maria Fátima Borges<sup>2</sup>, Men de Sá M. Souza Filho<sup>2</sup>, Fábila Andrade<sup>2</sup>, Judith P. A. Feitosa<sup>1</sup>, Celli Rodrigues Muniz<sup>2</sup>, Ana I S. Brígida<sup>3</sup>, João Paulo Saraiva Morais<sup>4</sup>, \*Morsyleide F. Rosa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará. <sup>2</sup>Embrapa Agroindústria Tropical. <sup>3</sup>Embrapa Agroindústria de Alimentos. <sup>4</sup>Embrapa Algodão.  
\*morsyleide.rosa@embrapa.br

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

#### Resumo

Questões ambientais têm suscitado o interesse por fontes renováveis e os resíduos agroindustriais tornaram-se uma importante matéria prima para a produção de novos materiais, de produtos químicos e de energia. Este estudo propõe o uso de resíduos agroindustriais (suco de caju e líquido de sisal) na obtenção de celulose bacteriana (CB) para posterior preparo de nanocompósitos com hidroxiapatita (HA). Verificou-se que as películas obtidas apresentaram estrutura e comportamento típicos de celulose bacteriana e os nanocompósitos obtidos, potencial aplicação para aplicação na área biomédica.

**Palavras-chave:** Celulose Bacteriana; Hidroxiapatita; Nanocompósitos.