

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemus Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira  
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra  
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula  
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim  
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana  
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano  
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley  
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner  
Imagens da capa:

- Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior
- Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610)

**CIP-Brasil. Catalogação na publicação.  
Embrapa Instrumentação**

---

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa, Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



## INVESTIGAÇÃO DETALHADA DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DE HIDROGÉIS POLISSACARÍDICOS

Adriel Bortolin<sup>1,2\*</sup>, Fauze A. Aouada<sup>2,3</sup>, Elson Longo<sup>3</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos, SP; <sup>2</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP; <sup>3</sup>Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-907, Araraquara, SP. \*drielb@hotmail.com

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA2

### Resumo

Neste trabalho foi realizada a caracterização de hidrogéis constituídos por metilcelulose (MC) e poli(acrilamida) (PAAm) preparados pelo processo de reticulação cruzada. A diminuição da concentração de MC, ou aumento da concentração de AAm, carga iônica do contra-íon do sal e a presença de fertilizante no meio externo de intumescimento provocou diminuição significativa na absorção de água. O mecanismo de absorção de água seguiu o modelo de difusão *Fickiana*; já o mecanismo dos hidrogéis intumescidos em sais seguiu o de transporte anômalo. Pelos resultados mostrados, os hidrogéis de PAAm-MC podem ser usados na agricultura como veículos carreadores.

**Palavras-chave:** absorção de água; difusão *Fickiana*; hidrogéis biodegradáveis; propriedades cinéticas; propriedades espectroscópicas; propriedades morfológicas.

### Publicações relacionadas

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: Efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. *Polímeros Ciência e tecnologia*, aceito para publicação, 2012.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; MATTOSO, L.H.C. Efeito do nutriente sulfato de amônio nas propriedades cinéticas e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose - apresentado na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (33ª RASBQ) como pôster.

### Introdução

Hidrogéis biodegradáveis vêm se destacando recentemente em diversas áreas científicas, tanto médica quanto tecnológica, onde se pode destacar a aplicação desses materiais no setor agrícola [1]. Porém para que essa aplicação seja eficiente e viável, é necessário conhecer as propriedades de cada material em potencial.

Neste trabalho foi investigado o efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero acrilamida e polissacarídeo metilcelulose na absorção de água e nas propriedades cinéticas [expoente difusional ( $n$ ) e constante de difusão ( $k$ )] de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose. As propriedades

espectroscópicas e morfológicas foram analisadas por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

### Materiais e métodos

Os hidrogéis foram obtidos por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAm), em solução aquosa contendo metilcelulose (MC) e do agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) utilizando N,N,N',N'-tetrametiletilenobisacrilamida como catalisador. Persulfato de sódio foi adicionado com intuito de iniciar a reação de polimerização via radical livre [2].



O grau de intumescimento ( $Q$ ) foi calculado pela razão entre a massa do hidrogel intumescido ( $M_t$ ) e a massa do hidrogel seco ( $M_s$ ). Os hidrogéis foram colocados diretamente em contato com água Milli-Q® ou em solução de diferentes sais e os valores do grau de intumescimento foram monitorados em tempos pré-determinados.

Os parâmetros da cinética de intumescimento [expoente difusional ( $n$ ) e constante de difusão ( $k$ )] foram calculados utilizando a Equação 1 [3]:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (1)$$

onde  $t$  é o tempo,  $k$  é a constante de difusão,  $n$  é o expoente difusional,  $M_{eq}$  é a massa do no estado de equilíbrio.

Os espectros dos hidrogéis de PAAm-MC foram obtidos utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum (modelo Paragon 1000). Os hidrogéis sintetizados foram retirados do meio de intumescimento, liofilizados, misturados com brometo de potássio (KBr) e prensados em alta pressão [4].

As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo Hitachi S-570.

## Resultados e discussão

A Tab. 1 mostra os resultados de grau de intumescimento no estado de equilíbrio ( $Q_{eq}$ ) e os parâmetros cinéticos  $n$  e  $k$  para os hidrogéis sintetizados. O grau de intumescimento mostrou-se dependente das concentrações de AAm e MC presentes na matriz do hidrogel. Ao aumentar a concentração de AAm mantendo a concentração de MC fixa, observa uma queda considerável de  $Q_{eq}$ . Isto se deve ao aumento de compactação das cadeias poliméricas ocasionados pela maior concentração do monômero AAm. Isso faz com que o hidrogel fique mais rígido, conseqüentemente, suas cadeias passam a ter mais dificuldade em expandir.

Por outro lado, quando se aumenta a concentração do polissacarídeo MC, mantendo a de AAm fixa, há um aumento significativo nos valores de  $Q_{eq}$ . Isto está relacionado a maior presença dos grupamentos hidroxilas na matriz polimérica do hidrogel. Tais grupamentos fazem o hidrogel ter maior afinidade pela água.

O parâmetro  $n$  se mostrou diretamente proporcional a  $Q_{eq}$ . Os valores de  $k$  indicam a velocidade de difusão da solução para o interior do

gel, e a mesma varia significativamente dependendo das condições de síntese dos hidrogéis e soluções de intumescimento. O valor de  $k$  é aproximadamente 70 vezes maior em sulfato de amônio e em torno de 17 vezes maior em fosfato de potássio quando comparado ao hidrogel em água. Isto deve estar relacionado às interações moleculares das cadeias presentes no hidrogel com a solução de intumescimento. De maneira geral, o incremento de MC provoca a diminuição da constante  $k$ , e o incremento de AAm aumenta  $k$ .

Tab. 1: Valores de  $Q_{eq}$ ,  $k$  e  $n$  obtidos para diferentes meios de intumescimento: água, soluções dos fertilizantes sulfato de amônio e fosfato de potássio.

Água				
Hidrogel (AAm/MC)*	$Q_{eq}$ (g/g)	$n$	$k$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
(6,0 - 1,0)	49,7 ± 3,6	0,59	0,0018	0,9858
(9,0 - 0)	16,6 ± 0,1	0,47	0,0050	0,9899
(9,0 - 0,5)	17,7 ± 2,1	0,48	0,0053	0,9920
(9,0 - 1,0)	25,7 ± 1,5	0,52	0,0037	0,9988
(12,0 - 1,0)	16,9 ± 0,1	0,49	0,0040	0,9926
Sulfato de amônio				
(6,0 - 1,0)	25,0 ± 1,2	0,21	0,10	0,9794
(9,0 - 0)	13,5 ± 0,1	0,12	0,35	0,9937
(9,0 - 0,5)	13,2 ± 0,1	0,18	0,17	0,9166
(9,0 - 1,0)	16,7 ± 0,2	0,20	0,12	0,9517
(12,0 - 1,0)	10,2 ± 0,2	0,16	0,23	0,9403
Fosfato de potássio				
(6,0 - 1,0)	25,9 ± 0,3	0,30	0,020	0,9537
(9,0 - 0)	13,6 ± 0,1	0,24	0,086	0,9845
(9,0 - 0,5)	13,8 ± 0,2	0,27	0,041	0,9442
(9,0 - 1,0)	17,5 ± 0,1	0,28	0,035	0,9142
(12,0 - 1,0)	10,2 ± 0,1	0,26	0,058	0,9850

\* [AAm] = % (m/v) e [MC] = % (m/v).

Para observar o efeito da carga dos íons no grau de intumescimento dos hidrogéis, utilizou-se um único tipo de hidrogel (9,0% AAm e 1,0% MC) intumescido em várias soluções de diferentes sais. Os valores de intumescimento e dos parâmetros cinéticos para esses testes são reportados na Tab. 2. Foi observado que o grau de intumescimento diminuiu significativamente quando o meio de intumescimento foi trocado de água para solução de fertilizante. Isso foi atribuído ao decréscimo da expansão das redes tridimensionais que formam os hidrogéis ocasionado por interações dos grupamentos iônicos NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e K<sup>+</sup> oriundos dos fertilizantes com os grupamentos hidroxila oriundo da MC e grupamentos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - segmentos CONH<sub>2</sub> presentes nas cadeias poliméricas de PAAm e MBAAm.



Os resultados de  $Q_{eq}$  mostram ainda que o aumento da carga do sal diminui significativamente os valores de  $Q_{eq}$ . Portanto, a solução contendo íons  $Al^{3+}$ , apresentou menor grau de intumescimento. As interações entre os grupamentos hidroxila e os contra-íons  $X^{n+}$  se dão mais fortemente à medida que a valência do contra-íon aumenta, tal fato também explica o aumento da constante  $k$  em função do aumento da carga do contra-íon.

Tab. 2: Valores de  $Q_{eq}$ ,  $k$  e  $n$  obtidos para diferentes meios salinos de intumescimento utilizando o hidrogel composto por 9,0% AAm e 1,0% MC.

Meio de Intumescimento	$Q_{eq}$ (g/g)	$k$ (h <sup>-1</sup> )	$n$
H <sub>2</sub> O	31,2 ± 0,6	0,2298	0,47
NaCl	17,3 ± 0,2	0,3166	0,36
KCl	17,3 ± 0,1	0,3230	0,36
NH <sub>4</sub> Cl	17,1 ± 0,2	0,3251	0,35
CaCl <sub>2</sub>	16,1 ± 0,1	0,3095	0,34
MnCl <sub>2</sub>	16,1 ± 0,1	0,3018	0,35
MgCl <sub>2</sub>	16,7 ± 0,1	0,3093	0,36
AlCl <sub>3</sub>	10,7 ± 0,2	0,4807	0,23

A Fig. 1 mostra espectros de FTIR para um mesmo tipo de hidrogel intumescido em água e soluções de sulfato de amônio e fosfato de potássio.

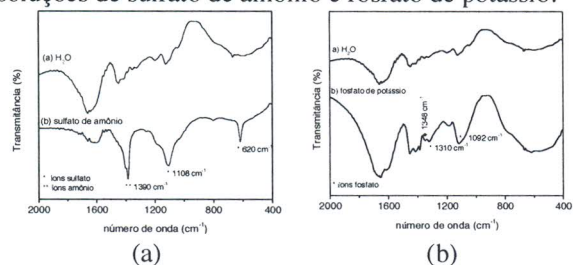


Fig. 1: Espectros de FTIR dos hidrogéis de PAAm-MC compostos por 6,0% AAm e 1,0% MC intumescidos em água e PAAm com (a) sulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (b) fosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) incorporados.

Os espectros de FTIR mostram que a sorção dos nutrientes foi efetiva através das bandas na região de 1310 cm<sup>-1</sup>, na qual é característica de grupamentos P=O e também na região de 1092 cm<sup>-1</sup> característica de íons fosfato. Para o hidrogel intumescido em sulfato de amônio, notou-se uma banda bem definida e de alta intensidade em 1390 cm<sup>-1</sup> característica de íon amônio e as bandas intensas em 1108 e 620 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença do íon sulfato. Adicionalmente, mudanças significativas em ambos os espectros na região entre 1550-1830 cm<sup>-1</sup> (região características de vibrações de grupos amida) [5] foram observadas, sendo um

índice que uma das possíveis vias de interação fertilizante-matriz polimérica ocorrem com os segmentos CONH<sub>2</sub>.

A micrografia dos hidrogéis, mostrada na Fig. 2, indica que o mesmo é um material extremamente poroso possuindo formas bem definidas e com estreita distribuição de tamanho de poros.

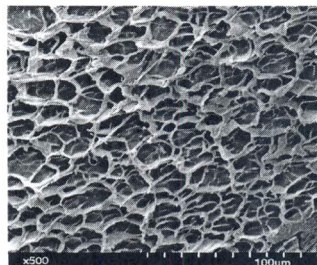


Fig. 2: Micrografias, obtidas por MEV, da matriz de hidrogel composto por 6,0% AAm e 1,0% MC. O hidrogel foi liofilizado após ser intumescido a 25,0 ± 0,1 °C.

## Conclusões

Análises de FTIR comprovam a habilidade do hidrogel em sorver os fertilizantes. O grau de intumescimento aumentou com a inserção do polissacarídeo MC e diminuiu à medida que a concentração de AAm foi aumentada, devido ao aumento da rigidez das cadeias poliméricas. O aumento da carga iônica do contra-íon do sal X-Cl e a presença de fertilizante também são fatores que diminuem consideravelmente o grau de intumescimento. As propriedades cinéticas dos hidrogéis puderam ser controladas pelos parâmetros estudados, o que é de grande importância para a aplicação desses materiais na agricultura.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA e UFSCar.

## Referências

1. R.D. Lentz *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2007, 71, 1352.
2. A. Nilasaroya; L.A. Poole-Warren; J.M. Whitelock; P.J. Martens *Biomaterials* 2008, 29, 2008.
3. P.L. Ritger; N.A. Peppas *J. Control. Release* 1987, 5, 37.
4. B. Singh; N. Sharma; N. Chauhan *Carbohydr. Polym.* 2007, 69, 631.
5. H. Yu; C. Xiao *Carbohydr. Polym.* 2008, 72, 479.