

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  
Nicodemos 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.

---

© Embrapa 2012



---

## PROCESSOS DE ADSORÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA E SUSTENTADA DE FERTILIZANTES A PARTIR DE HIDROGÉIS

---

Adriel Bortolin<sup>1,2\*</sup>, Fauze A. Aouada<sup>2,3</sup>, Márcia R. de Moura<sup>2,4</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</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; <sup>4</sup>Instituto de Física de São Carlos, USP, 13560-970, São Carlos, SP. \*driemb@hotmail.com

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA2

---

### Resumo

Neste trabalho foram estudados os processos de sorção e dessorção dos fertilizantes sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e fosfato de potássio ( $(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ ) a partir de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose (PAAm-MC) preparados em diferentes combinações de AAm e MC. A adição de MC nas cadeias de PAAm melhorou as propriedades de adsorção e dessorção de ambos os fertilizantes nos hidrogéis. Os resultados indicaram também que as quantidades adsorvidas dos fertilizantes puderam ser controladas pela relação AAm/MC utilizadas nas sínteses dos hidrogéis.

**Palavras-chave:** adsorção; medidas condutivimétricas; liberação controlada de fertilizantes; hidrogéis de polissacarídeos; grau de intumescimento.

### Publicações relacionadas

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; RIBEIRO, C.; LONGO, E., MATTOSO, L. H. C. Application of polysaccharide hydrogels in adsorption and controlled-extended release of fertilizers processes. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 123, Issue 4, 2012, Pages 2291-2298.

BORTOLIN, A., AOUADA, F. A., LONGO, E., MATTOSO, L. H. C. Influência da relação acrilamida/metilcelulose no processo de adsorção e liberação controlada de sulfato de amônio a partir de hidrogéis - apresentado na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química como pôster.

---

### Introdução

Sistemas de dessorção controlada/prolongada foram primeiramente estudados e aplicados para avaliar a liberação controlada de fármacos. Tais sistemas têm como objetivo principal manter sempre uma dosagem ideal no organismo, diminuindo os custos, frequência de dosagem, efeitos tóxicos e conseqüentemente aumentando a eficiência do fármaco [1]. Este conceito também pode ser estendido à agricultura como na dessorção controlada/prolongada de nutrientes por meio de veículos carreadores biodegradáveis de baixo custo, produzido a partir de síntese simples e reprodutiva.

Este trabalho estudou a aplicabilidade de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose (PAAm-MC) como um potencial veículo carreador para sistemas de liberação controlada dos fertilizantes sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e fosfato de potássio ( $(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ ).

---

### Materiais e métodos

Os hidrogéis de PAAm-MC foram sintetizados a partir de polimerização/reticulação utilizando N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAm) e N,N,N',N'-tetrametilenobisacrilamida (TEMED) como agente de reticulação e catalisador, respectivamente.

Detalhes da síntese foram previamente publicados pelo nosso grupo de pesquisa [2,3].

O estudo de sorção dos nutrientes sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) foi realizado através da inserção de um hidrogel previamente seco em uma dada solução de nutriente com concentração conhecida. Após um determinado período, a quantidade de nutriente no hidrogel foi quantificada pela diferença entre a concentração inicial da solução de pesticida e a concentração na solução após um tempo “t”, Equação 1.

$$q_t = \frac{[(C_0 - C_t)] V}{m} \quad (1)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de nutriente sorvida pelos hidrogéis por grama de hidrogel seco ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações de nutriente na solução inicial e após um tempo “t”, respectivamente,  $V$  é o volume da fase aquosa e  $m$  é a massa de hidrogel seco adicionado (g).

No estudo de dessorção dos nutrientes em solução aquosa, o hidrogel foi retirado da solução de nutriente, após atingir o equilíbrio, e adicionado em um recipiente contendo um volume conhecido de água deionizada. Assim como no estudo de sorção, em determinados tempos “t” mediu-se a condutividade da solução, que foi convertido em termos de concentração por meio da curva de calibração. Os resultados de dessorção foram quantificados em termos de porcentagem de dessorção cumulativa em função do tempo, baseando-se na Equação 2:

$$\text{DC} (\%) = (Q_t / Q_\infty) \quad (2)$$

onde DC é a dessorção cumulativa,  $Q_t$  é a quantidade de fertilizante dessorvida pelo hidrogel no tempo  $t$  e  $Q_\infty$  é a quantidade total de fertilizante carregada no hidrogel.

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis foi calculada pela razão entre as massas de hidrogel seco e intumescido em temperatura controlada.

## Resultados e discussão

O efeito das concentrações de AAm e MC no processo de sorção total dos fertilizantes é mostrado na Tab. 1. O comportamento geral mostra um aumento nos valores da quantidade de nutriente sorvida com o aumento da concentração de MC devido ao aumento do número de hidroxilas provenientes das cadeias de MC. Por outro lado, o aumento da concentração de AAm na solução

inicial do hidrogel implica em uma menor sorção devido ao aumento da rigidez das cadeias poliméricas. Isto indica que a sorção do nutriente é fortemente influenciada pelas condições de síntese dos hidrogéis, ou seja, relação AAm/MC que por sua vez está relacionada diretamente com a hidrofiliabilidade (capacidade de absorção de água ou grau de intumescimento) dos mesmos. Este efeito pode ser observado analisando a Fig. 1. Observando ainda a Tab. 1, percebe-se que a sorção do nutriente  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  é maior, indicando que sua interação com a matriz polimérica é mais efetiva quando comparada com o nutriente  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Tab. 1: Valores de sorção máxima dos nutrientes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  para cada tipo de hidrogel indicado após 48 horas de imersão.

hidrogel* (AAm-MC)	mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / g hidrogel	mg $\text{KH}_2\text{PO}_4$ / g hidrogel
(6,0 – 1,0)	58,0 ± 6,7	124,0 ± 15,9
(9,0 – 0)	13,2 ± 1,1	31,6 ± 0,8
(9,0 – 0,5)	20,2 ± 2,2	43,9 ± 4,2
(9,0 – 1,0)	36,7 ± 6,0	76,4 ± 7,7
(12,0 – 1,0)	15,4 ± 2,0	26,2 ± 1,3

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

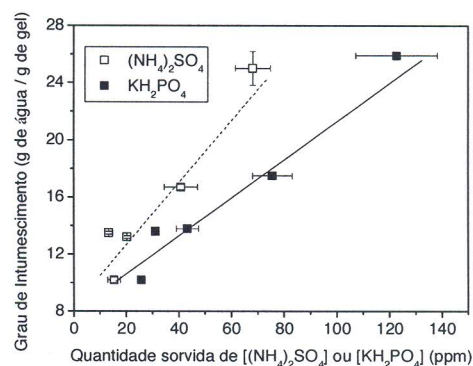


Fig. 1: Relação entre o grau de intumescimento e quantidade sorvida de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para os diferentes hidrogéis estudados.

A dependência da dessorção cumulativa do nutriente  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em função da concentração de acrilamida é mostrada na Fig. 2. De maneira geral, a liberação inicial do fertilizante foi rápida, e a mesma decresceu após 5-6 horas. Isto indica que o fertilizante na superfície (ou próximo dela) dos hidrogéis difunde rapidamente a partir do intumescimento inicial do hidrogel. Posteriormente, a liberação ocorre de maneira controlada e

sustentada. Sendo que a cinética de liberação atingiu o equilíbrio em aproximadamente 24 horas e a mesma se manteve constante até 78 horas. De acordo com a literatura [4], esse comportamento lento e sustentado de liberação, é um dos requisitos primários que um determinado material possa ser utilizado na agricultura como veículo carreador de sistema de liberação controlada.

Pode-se observar também na Fig. 2 que os hidrogéis apresentaram cinética de dessorção bastante distintas entre si. Isso reflete diretamente na quantidade de fertilizante dessorvido. Assim, pelo controle dos monômeros AAm e MC utilizados na síntese dos hidrogéis, é possível controlar o processo de dessorção do fertilizante. Ou seja, é possível sintetizar hidrogéis que liberam mais ou menos fertilizantes dependendo do interesse do aplicador. Isso torna esses materiais extremamente interessantes para utilização em sistemas de liberação controlada.

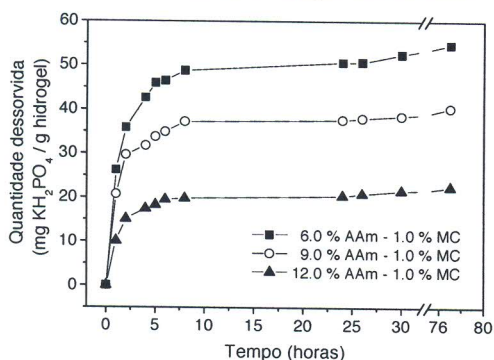


Fig. 2: Dependência da cinética de dessorção cumulativa do nutriente  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em função da concentração de AAm com  $[\text{MC}] = 1,0\%$  (m/v).

As Tabs. 2 e 3 mostram as relações entre dessorção cumulativa (DC) (%) e quantidade dessorvida (mg fertilizante / g de hidrogel) para os hidrogéis sintetizados a partir de diferentes combinações de AAm e MC. Nota-se que o aumento da concentração de AAm, conseqüente da relação AAm/MC, afetou negativamente a capacidade de sorção dos fertilizantes pelos hidrogéis (Tab. 1); assim como, reduziu significativamente a capacidade de dessorção dos mesmos. Isso pode estar relacionado pela pequena interação existentes entre os grupamentos amidas ( $-\text{CONH}_2$ ) existentes nas cadeias de PAAm e MBAAm com os cátions dos fertilizantes.

Coerentemente, foi observado que o processo de dessorção cumulativa (em %) do fertilizante  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  foi mais efetiva. Como discutido anteriormente, esse efeito deve-se a baixa interação

desse fertilizante específico com a matriz de hidrogel.

Tab. 2: Dessorção cumulativa (DC) e quantidade de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dessorvida para os diferentes hidrogéis.

hidrogel (AAm-MC)	DC (%)	quantidade dessorvida (mg $\text{KH}_2\text{PO}_4$ / g de gel)
(6,0 - 1,0)	44,3 ± 1,2	54,9 ± 7,9
(9,0 - 0)	97,5 ± 1,4	30,8 ± 1,0
(9,0 - 0,5)	80,6 ± 4,1	35,4 ± 2,5
(9,0 - 1,0)	50,4 ± 0,8	41,0 ± 1,0
(12,0 - 1,0)	85,5 ± 2,7	22,4 ± 0,7

Tab. 3: Dessorção cumulativa (DC) e quantidade de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dessorvida para os diferentes hidrogéis

hidrogel (AAm-MC)	DC (%)	quantidade dessorvida (mg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / g de gel)
(6,0 - 1,0)	85,3 ± 2,2	49,5 ± 4,8
(9,0 - 0)	106,8 ± 2,7	14,1 ± 0,2
(9,0 - 0,5)	97,0 ± 3,4	19,6 ± 1,5
(9,0 - 1,0)	96,7 ± 2,9	35,5 ± 6,3
(12,0 - 1,0)	99,4 ± 0,8	15,3 ± 0,8

## Conclusões

Por se tratar de uma técnica simples, de baixo custo e que permite detecções diretas sem prévio tratamento do analito, a técnica de condutividade se mostrou extremamente eficiente para a quantificação (mesmo à nível de ppm) dos fertilizantes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Baseado nos resultados pode-se concluir que a adição de MC nos hidrogéis torna os mesmo potencialmente viáveis para ser aplicados na agricultura.

## Agradecimentos

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

## Referências

1. S. Haznedar; B. Dortunc *Int. J. Pharm.* 2004, 269, 131.
2. F.A. Aouada; M.R. de Moura; W.T.L. da Silva; E.C. Muniz; L.H.C. Mattoso *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 120, 3004.
3. A. Bortolin; F.A. Aouada; M.R. de Moura; C. Ribeiro; E. Longo; L.H.C. Mattoso *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 123, 2291.
4. B. Singh; D.K. Sharma; R. Kumar; A. Gupta *Appl. Clay. Sci.* 2009, 45, 76.