

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

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

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação
Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milorí, 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.



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO HIDROFÍLICA E ESPECTROSCÓPICA DE HIDROGÉIS NANOESTRUTURADOS

Adriel Bortolin^{1,2*}, Fauze A. Aouada^{2,3}, Luiz H. C. Mattoso², Caue Ribeiro²

¹Departamento de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos, SP; ²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP; ³Laboratório 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 sintetizado um novo hidrogel constituído por poliacrilâmica (PAAm), polissacarídeo biodegradável metilcelulose (MC) e o argilomineral montmorilonita cálcica em diferentes formulações. Este novo material nanoestruturado foi caracterizado por suas propriedades hidrofílicas, cinéticas e espectroscópicas. A presença de argila montmorilonita cálcica faz com que o hidrogel intumescça menos, porém a presença da mesma reduz consideravelmente o preço do material e aumenta a velocidade de absorção de água. O que pode viabilizar a sua aplicação na agricultura.

Palavras-chave: argila montmorilonita cálcica; nanocompósitos; intumescimento; FTIR; agricultura.

Publicações relacionadas

BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Síntese e caracterização hidrofílica e espectroscópica de hidrogéis nanoestruturados - apresentado na 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (34^a RASBQ) como pôster.

Introdução

Para o sucesso em um cultivo agrônômico, é necessário levar em conta diversos fatores, entre eles, o fornecimento equilibrado de elementos necessários para um bom desenvolvimento dos cultivares, proporcionando assim uma agricultura sustentável e economicamente viável. A disponibilidade de água, nutrientes, micronutrientes disponíveis no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivares. Porém a maior parte desses elementos contidos nos solos são perdidos por lixiviação, volatilização, entre outros [1]. Portanto, uma parte reduzida desses elementos é de fato aproveitada pelas plantas, sendo necessário assim associar tecnologias que permitam reter determinados nutrientes, liberando-os em períodos críticos, tais como períodos de baixa precipitação ou de alta insolação. Nesse sentido, desenvolveu-se o

hidrogel, que são materiais poliméricos que possuem a propriedade de absorver grande quantidade de água ou uma solução nutritiva e disponibilizá-la para as plantas por um longo período de tempo, reduzindo-se as perdas, impactos ambientais, entre outros.

Porém um fator que ainda limita a aplicação desse material é seu custo relativamente alto. Contudo, esse problema pode ser controlado adicionando materiais de baixo preço na síntese do hidrogel e que ainda tem características que melhoram algumas propriedades importantes dos hidrogéis. Um desses materiais é a montmorilonita cálcica, que foi estudada em alguns tipos de hidrogéis e sua presença melhorou propriedades mecânicas e de controle de liberação de nutrientes [2,3].

Assim, neste trabalho, realizou-se a síntese de um novo hidrogel nanocompósito, utilizando-se o

polissacarídeo biodegradável MC e montmorilonita cálcica como modificantes e tais materiais foram caracterizados por suas propriedades hidrofílicas, espectroscópicas e cinéticas. Os hidrogéis sintetizados foram nomeados como hidrogel 1, 2, 3, 4 e 5, com concentrações de 50,0; 25,0; 12,5; 6,25 e 0 % (m/m) massa de argila por massa de hidrogel, respectivamente.

Materiais e métodos

A síntese dos novos hidrogéis foi realizada por meio de polimerização química do monômero acrilamida (AAM), em solução aquosa contendo metilcelulose (MC), agente de reticulação N'-N-metilenobisacrilamida (MBAAM) e montmorilonita cálcica, utilizando N,N,N',N'-tetrametil-etilenobisacrilamida (TEMED) como catalisador. Persulfato de sódio foi adicionado com intuito de iniciar a reação de polimerização via radical livre [4].

Os valores de grau de intumescimento (Q) foram calculados pela razão entre a massa do hidrogel intumescido, e a massa do hidrogel seco. Os hidrogéis secos foram colocados diretamente em contato com água Milli-Q® e em determinados tempos retirava-se os hidrogéis da água e pesava-os, permitindo-se calcular o valor de Q.

Os parâmetros da cinética de intumescimento [expoente difusional (n) e constante de difusão (k)] foram calculados utilizando a Equação 1 [5]:

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

onde t é o tempo, 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 liberação/sorção de um dado soluto. M_t e M_{eq} são as massas do hidrogel em um tempo "t" de intumescimento e no estado de equilíbrio, respectivamente.

Para a obtenção dos espectros FTIR, os hidrogéis sintetizados foram retirados do meio de intumescimento, liofilizados, misturados com brometo de potássio (KBr) e prensados em alta pressão. Os espectros de FTIR foram obtidos registrando 128 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros dos hidrogéis

nanoestruturados foram obtidos utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum (modelo Paragon 1000).

Resultados e discussão

A Tab. 1 mostra os resultados obtidos para o grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) e os parâmetros cinéticos n e k para os hidrogéis sintetizados. O grau de intumescimento se mostrou totalmente dependente da concentração de argila. Quando se aumenta a concentração de montmorilonita cálcica na matriz polimérica do hidrogel, o grau de intumescimento se reduz consideravelmente de $90,2 \pm 1,7$ g/g no hidrogel sem argila para $45,8 \pm 1,7$ g/g no hidrogel 1, ou seja, com 50% (m/m) de argila. 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 é o aumento da resistência mecânica do hidrogel.

Tab. 1: Grau de intumescimento no equilíbrio e parâmetros cinéticos n e k para os hidrogéis sintetizados.

Hidrogel	Q_{eq} (g/g)	k (h^{-1})	n
1	$45,8 \pm 1,7$	$0,27 \pm 0,04$	$0,63 \pm 0,02$
2	$60,7 \pm 1,1$	$0,22 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,02$
3	$62,3 \pm 1,0$	$0,19 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,02$
4	$72,9 \pm 0,5$	$0,18 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,03$
5	$90,2 \pm 1,7$	$0,17 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$

Porém, levando-se em conta somente a quantidade de hidrogel utilizada durante a síntese, como é mostrado na Fig. 1, os valores de grau de intumescimento para o hidrogel 1 e para o hidrogel 5 são praticamente o mesmo.

Levando-se em conta os valores das constantes cinéticas n e k reportados na Tab. 1, observa-se que para os hidrogéis contendo montmorilonita cálcica (de 1 a 4), 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 à medida que se aumenta a concentração de montmorilonita cálcica. O hidrogel

1 absorve água cerca de 1,6 vezes mais rápido que o hidrogel 5.

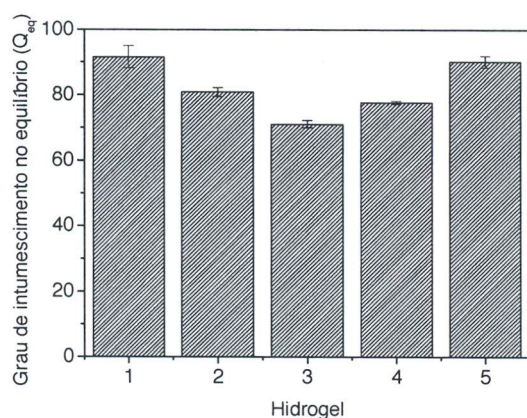


Fig. 1: Grau de intumescimento no equilíbrio, considerando apenas a fração de hidrogel utilizada.

A incorporação de argila montmorilonita na matriz polimérica foi também confirmada pelas mudanças espectroscópicas da matriz de hidrogel. A Fig. 2 mostra espectros FTIR para os hidrogéis com e sem o argilomineral e da argila pura. O hidrogel 1 apresentou bandas características tanto do argilomineral puro nas regiões de 400 a 800 cm^{-1} referente a deformações angulares de ligação Si-O-M; 900 a 1110 cm^{-1} referentes as diferentes frequências de vibração angular Al-OH-Al; deformações axiais da ligação Si-O da rede, fora do plano e no plano, e na região entre 3620-3630 cm^{-1} na qual se refere à deformação axial de hidroxila estrutural; como do hidrogel sem bentonita nas regiões de 1466 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 1668 cm^{-1} e 2990-3600 cm^{-1} .

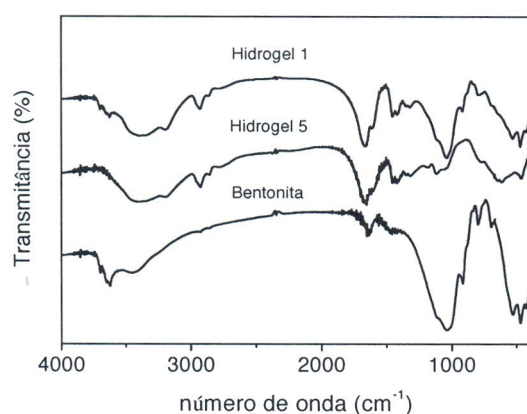


Fig. 2: Espectro FTIR para os hidrogéis composto por PAAm e MC (hidrogel 5), por PAAm, MC e montmorilonita cálcica (hidrogel 1) e da bentonita.

Conclusões

Foi possível obter um novo hidrogel nanoestruturado constituído por PAAm, MC e montmorilonita cálcica. A presença do argilomineral foi comprovada pelos espectros FTIR e provocou uma diminuição dos valores de Q_{eq} devido à compactação das cadeias poliméricas do hidrogel. Os benefícios observados pela incorporação de montmorilonita cálcica nesse trabalho são o aumento da velocidade de absorção de água, fator de suma importância para a aplicação do material no campo e redução no custo do material. Tais fatores estudados indicam uma grande viabilidade para aplicação desses materiais na agricultura.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA e UFSCar pelo apoio financeiro.

Referências

1. L. Wu; M. Liu *Carbohydr. Polym.* 2008, 72, 240.
2. X. Xia; J. Yih; A.S. Nandika; H. Zhibing *Polymer* 2003, 44, 11.
3. Y. Yumei; S.P.W. Xiang *Eur. Polym. J* 2009, 45, 2.
4. A. Nilasaroya; L.A. Poole-Warren; J.M. Whitelock; P.J. Martens *Biomaterials* 2008, 29, 2008.
5. P.L. Ritger; N.A. Peppas *J. Control. Release* 1987, 5, 37.