

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. Nanostructured cellulose: Review, BioResources, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008.

IWAMOTO, S.; KENTARO, A.; YANO, H. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics. Biomacromolecules, Uji, v.9, p.1022-1026, 2008.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. Cellulose, v. 15, p. 149-159, 2008.

SPENCE, K.L.; VENDITTI, R.A.; ROJAS, O.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. Cellulose, v. 18, p. 1097-1111, 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T236 om-85. Kappa number of pulp. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Atlanta, 1999.

TAPPI. T 489-om99. Bending resistance (stiffness) of paper and paperboard (Taber-type tester in basic configuration). In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 6 p. 69

TAPPI. T 494-om01. Tensile properties of paper and paperboard. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 9 p.

TAPPI. T 807-om03. Bursting strength of paperboard and linerboard. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004. 4 p.

VARTIAINEN, J.; PÖHLER, T.; SIROLA, K.; PYLKKÄNEN, L.; ALENIOUS, H.; HOKKINEN, J.; TAPPER, U.; LAHTINEN, P.; KAPANEN, A.; PUTKISTO, K.; HIEKKATAIPALE, P.; ERONEN, P.; RUOKOLAINEN, J.; LAUKKANEN, A. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose. Cellulose, v. 18, p. 775-786, 2011.

NOVOS NANOCOMPÓSITOS FERTILIZANTES NITROGENADOS DE LIBERAÇÃO LENTA: O IMPACTO DE POLÍMEROS NAS PROPRIEDADES E APLICAÇÃO

*Elaine I. Pereira^{1,2}, Camila C. T. da Cruz^{1,2}, Caue Ribeiro¹

¹EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP. ² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP.

*elaineinaciopereira@gmail.com

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

Resumo

O uso eficiente de fertilizantes, especialmente nitrogenados, é essencial para a produção agrícola. Entre as tecnologias que podem contribuir para o uso eficiente de fertilizantes estão os produtos de liberação lenta ou controlada. Este trabalho descreve o impacto de nanocompósitos de ureia associada a um argilomineral esfoliado preparados adicionando diferentes concentrações de polímeros hidrofílicos ou hidrofóbicos sobre a estrutura e a taxa de liberação de ureia. Nosso processo de produção - extrusão de massa plástica - é simples e pode ser utilizado em grande escala, permitindo a produção de grânulos, sem custos elevados. Os nanocompósitos foram preparados adicionando quantidades variáveis (1, 2 e 4% em peso) de hidrogel de poliacrilamida ou policaprolactona, que influenciaram na morfologia, nas propriedades mecânicas e os perfis de liberação de ureia.

Palavras-chave: Ureia; Montmorilonita; Polímero; Liberação lenta; Resistência mecânica.

NOVEL SLOW RELEASE NANOCOMPOSITE NITROGEN FERTILIZERS: THE IMPACT OF POLYMERS ON NANOCOMPOSITE PROPERTIES AND FUNCTION

Abstract

Efficient use of fertilizers, especially nitrogen, is essential to agricultural production. Among the technologies that can contribute to efficient use of fertilizers are slow or controlled release products. This paper describes the impact of urea nanocomposite associated with exfoliated clay mineral prepared by adding different concentrations of hydrophilic or hydrophobic polymers on the structure and the release rate of urea. Our manufacturing process - the extrusion of a plastic mixture - is simple and can be scaled up, allowing granule production without high costs. Nanocomposites were prepared by adding various amounts (less than 4% by weight) of polyacrylamide hydrogel or polycaprolactone, which influenced mechanical properties and urea release profiles.

Keywords: Urea; Montmorillonite; Polymer; Slow release; Mechanical resistance.

Publicações relacionadas: Esse trabalho é parte de outro trabalho que foi submetido para publicação no *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de fertilizantes enfrenta um desafio permanente de melhorar a eficiência de seus produtos, principalmente dos fertilizantes nitrogenados. Isso pode ser feito através da melhoria de compostos já em uso ou por meio do desenvolvimento de novos tipos de fertilizantes sendo que, o uso eficiente desses materiais é essencial e estratégico para a obtenção de produtividade máxima econômica das culturas e também para minimizar as perdas de nutrientes para o ambiente (TRENKEL, 2010). O nitrogênio se destaca dentre os macronutrientes que são, essencialmente, utilizados no manejo do solo em diversos cultivos. Entre as opções comerciais disponíveis para a adubação com nitrogênio, uma das mais interessantes do ponto de vista econômico é a ureia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Porém, os fertilizantes nitrogenados são mais susceptíveis a perdas, tanto por lixiviação ou escorrimento superficial, ou através de emissões gasosas (SNYDER et al., 2009). Dessa forma, torna-se imprescindível controlar a quantidade desse nutriente no solo, a fim de se obter uma maior produção agrícola, maior lucratividade e menores impactos ao meio ambiente. Entre as possíveis tecnologias que podem contribuir para o uso mais eficiente desses fertilizantes estão os sistemas de liberação lenta ou controlada, especialmente os baseados na associação de materiais lamelares e/ou polímeros a esses fertilizantes. Assim, o objetivo desse trabalho foi estudar o impacto da preparação de nanocompósitos de ureia associada a um argilomineral esfoliado em sua estrutura, com a presença de polímeros que possam modificar a interface entre ureia e o argilomineral.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação dos compostos consistiu em três etapas: pré-mistura, extrusão e secagem (Pereira et al., 2012). A MMT (Drescon S/A - Produtos de Perfuração), a ureia comercial (moída - moinho de martelo Tecnal, TE-330) e polímero (hidrogel de poliácridamida – HG - e policaprolactona - PCL) foram pesados separadamente e pré-misturados. 13% de água (em relação ao peso total) foram adicionados para completar a mistura. As misturas foram então extrudadas em uma extrusora de dupla rosca (ZSK Coperion 18), a 120 rpm e $\sim 40^\circ\text{C}$, e convertidas em pellets. Os materiais foram secos à temperatura ambiente e armazenados. A relação mássica entre MMT e ureia (1:4) foi a mesma para todos os materiais. No entanto, a massa de polímero adicionado variou entre 1, 2 e 4%, com base na massa total. Os materiais foram designados: HG 1%, HG 2% e HG 4% aqueles preparados com HG, e PCL 1%, PCL 2% e PCL 4% aqueles preparados com PCL. Um compósito com apenas MMT e ureia (1:4 m/m), denominado MMT/Ur, também foi testado. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) (SHIMADZU XRD 6000), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL Microscope - modelo JSM 6510) e testes de compressão diametral (EMIC/DL - 3000). Foi realizado também um teste para medir a liberação de ureia em água (Pereira et al., 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**3.1 DRX**

Uma imagem do compósito PCL 1% é apresentada na Figura 1a, ressaltando que todos os compósitos são visivelmente iguais. Para verificar a expansão interlamelar ou esfoliação da MMT presente nos nanocompósitos foram feitas análises por DRX (Fig. 1).

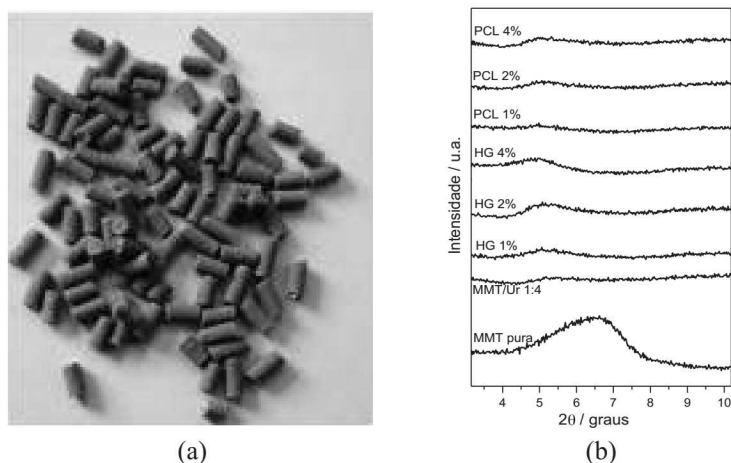


Figura 1. (a) Imagem do compósito PCL 1% granulado; (b) Difratogramas de raios X da MMT pura e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:4, HG 1, 2 e 4% e também PCL 1, 2 e 4%.

O difratograma da MMT pura mostra características típicas desse material, com o valor de d_{001} ($2\theta = 6,6^\circ$) igual a 1,34 nm, valor calculado com base na equação de Bragg ($2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$). Já para a MMT presente nos nanocompósitos é possível notar que a posição do pico referente ao plano cristalográfico d001 foi deslocada para menores ângulos em todos os materiais e sua intensidade diminuiu significativamente, indo a valores quase nulos. Isso sugere que a MMT presente nos nanocompósitos tornou-se esfoliada após o processo de extrusão na presença de ureia e dos polímeros (HG ou PCL).

3.2 MEV

A análise morfológica feita por MEV (Fig. 2) mostra que diferenças significativas podem ser observadas entre a morfologia do nanocompósito MMT/Ur 1:4 e dos nanocompósitos preparados com HG e PCL. Para os nanocompósitos com polímero são observadas superfícies de fratura mais uniformes, sem espaços vazios, e a presença de cristais de ureia maiores. Já uma análise comparativa entre os nanocompósitos preparados com polímero mostra que a presença do HG leva à formação de um material com uma superfície de fratura mais plana, enquanto que aqueles preparados com PCL apresentaram morfologia superficial irregular, característica de fratura instável. Essa análise indica que o HG atua como melhor aditivo de processamento, comparado ao PCL, melhorando a uniformidade do material. Este fato pode estar relacionado à maior interação química do HG com a MMT e ureia, visto serem todos materiais hidrofílicos, melhorando a adesão interfacial entre estes materiais, o que não ocorre com o PCL.

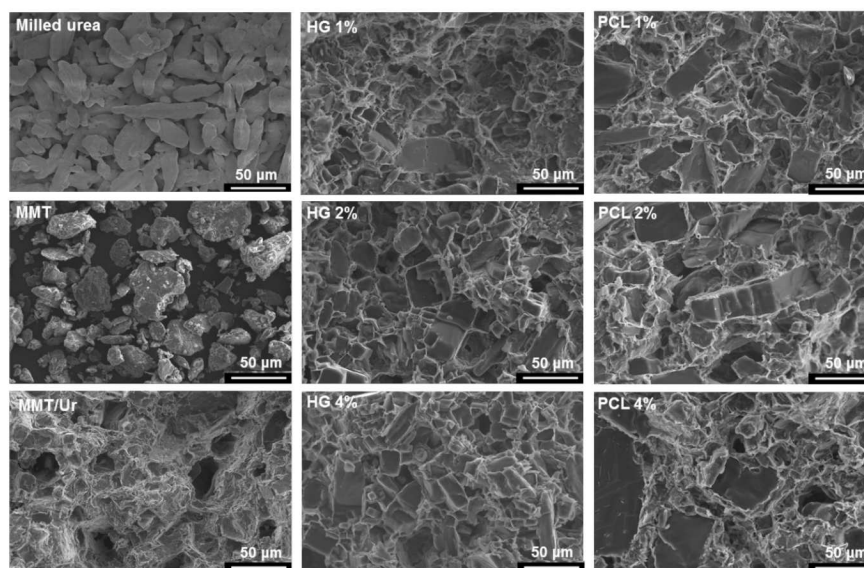


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV dos compósitos e seus precursores.

3.3 Testes de compressão diametral e Teste de liberação de ureia em água

A partir das curvas de tensão *versus* deformação (Fig. 3a) pode-se observar que todas as composições mostraram-se deformáveis, não apresentando ruptura até a deformação máxima suportada pelo equipamento. Com relação à resistência à deformação, observa-se que as misturas preparadas com PCL apresentaram comportamento mais próximo ao composto MMT/Ur, com baixa resistência à deformação. Já as misturas com HG apresentaram maior resistência à compressão diametral, sendo os resultados mais significativos para as composições 2 e 4%. A melhora na resistência mecânica atribuída à presença do HG na mistura de MMT e ureia confirma o maior grau de interação entre os componentes. Ligações e interações entre o HG e a MMT (Ruiz-Hitzky & van Meerbeek, 2006), permitem a formação de compostos mais rígidos e, portanto, mais resistentes mecanicamente. Esses resultados concordam com os obtidos pelo MEV. Com relação aos testes de solubilização em água, observa-se a dissolução instantânea da ureia pura, a mesma utilizada comercialmente como fertilizante. Já todos os nanocompósitos, mesmo o sem polímero ou com polímero, apresentaram comportamento de liberação mais lento. Porém, uma análise comparativa entre eles mostra que, os nanocompósitos produzidos com HG apresentaram uma cinética de liberação mais lenta, principalmente nos tempos iniciais, durante o período de inchamento do grânulo. Desta forma, nota-se que o comportamento de competição pela entrada de água no material com HG determinou maior tempo de retenção.

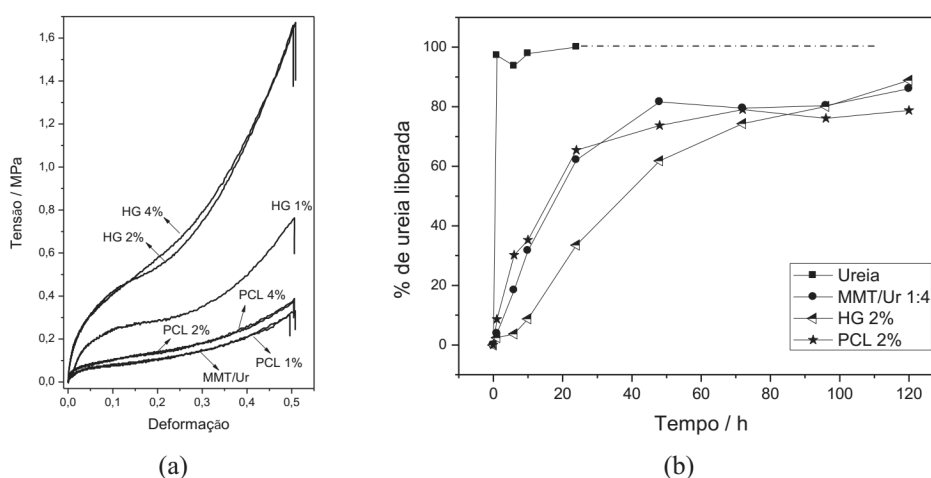


Figura 3. (a) Curvas representativas de tensão *versus* deformação obtidas a partir do teste de compressão diametral; (b) Curvas de liberação da ureia, MMT/Ur, HG 2% e PCL 2%.

4 CONCLUSÃO

Em resumo, os compósitos foram produzidos através de MMT, ureia e dois diferentes polímeros, HG (hidrofílico) e PCL (hidrofóbico). Estudos de difração mostraram que a MMT torna-se esfoliada após o processo de extrusão, na presença de ureia e de polímero. A adição de HG na mistura de MMT:ureia gera uma nova interface entre estes materiais com interações fortes, e, conseqüentemente, foi eficaz em aumentar a resistência mecânica. A liberação de ureia em água mostrou pouca variação, quando comparado com a referência (composto MMT/Ur, sem modificação com polímeros). No entanto, o material de HG mostrou uma melhor retenção de ureia durante as primeiras ~50 h após a água ser adicionada, indicando que o polímero provavelmente concorre para a difusão da água no grânulo, favorecendo, assim, a retenção de ureia durante o inchaço do grânulo.

AGRADECIMENTOS

CNPq (141278/2010-2); UFSCar, Embrapa Instrumentação (LNNA); FINEP; Rede Nanobiotec Brasil (Edital 04/CII - 2008).

REFERÊNCIAS

PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; CRUZ, C. C. T. da; BERNARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C. Urea-Montmorillonite- Extruded Nanocomposites: A Novel Slow-Release Material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 21, p. 5267-5272, 2012.

SNYDER, C. S; BRUULSEMA, T. W; JENSEN, T. L. & FIXEN, P. E. "Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects". Agriculture, Ecosystems & Environment, v. 133, n. 3-4, p. 247-266, 2009.

TRENKEL, M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Paris, International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010. 163p.

RUIZ-HITZKY, E. & van MEERBEEK, A. Clay mineral and organoclay-polymer nanocomposites. In: Handbook of Clay Science. Bergaya, F.; Theng, B. K. G. & Lagaly, G. (Eds.). Elsevier, 2006. p. 583-621.

AValiação DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE FILMES FINOS DE QUITOSANA/NANOPARTÍCULAS DE PRÓPOLIS CONTRA *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*

*Rejane C. Goy¹, Márcia C. R. S. Ferreira², Rubens B. Filho³

¹Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. ²Centro Universitário Central Paulista, Unicep, São Carlos, SP. ³Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.
*rejanegy@gmail.com

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

Resumo

A própolis é milenarmente reconhecida por ser um antibiótico natural produzido por abelhas, para assepsia de suas colmeias. A quitosana é um polissacarídeo de origem natural com conhecida eficiência como agente antibacteriano e a capacidade de formar filmes. Com o intuito de melhorar essa propriedade de inibir o crescimento de bactérias, foi realizada a junção dos dois materiais. A forma nanométrica das partículas de própolis também tem o objetivo de favorecer a interação com as bactérias devido as pequenas dimensões do material. Como base para formação das nanopartículas de própolis foi utilizado álcool polivinílico (PVA), polímero sintético, solúvel em água, atóxico, hidrofílico, biodegradável e biocompatível. O microorganismo de trabalho foi a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus*. Foram realizados testes de formação de halo de inibição, nos quais partições dos filmes foram colocadas sobre meio de cultura TSB (Tryptic Soy Broth) inoculados com bactérias e as placas foram incubadas em estufa para o crescimento das colônias e observação da formação dos halos de inibição. Os resultados obtidos foram promissores, havendo eficiência do material estudado contra o crescimento das colônias bacterianas.

Palavras-chave: Nanopartículas; Própolis; Quitosana; Filmes Finos; Anti-bacteriano.

ANTIBACTERIAL ACTIVITY AGAINST STAPHYLOCOCCUS AUREUS FROM CHITOSAN/PROPOLIS THIN FILMS

Abstract

Propolis is recognized for millennia to be a natural antibiotic produced by bees, for sterilization of their hives. Chitosan is a polysaccharide of natural origin known as antibacterial agent efficiency and the ability to form films. In order to improve this property of inhibiting the growth of bacteria, the junction of the two materials was carried out. The nano-particle form of propolis also aims to facilitate the interaction with bacteria due to the small size of the material. As a basis for the formation of nanoparticles was used propolis polyvinyl alcohol (PVA), synthetic polymer, water soluble, non-toxic, hydrophilic, biodegradable and biocompatible. The micro-organism was working the gram-positive bacterium *Staphylococcus aureus*. Inhibition tests by no grow formation zone were performed in which partitions of the films were placed on the middle of TSB culture (Tryptic Soy Broth) inoculated with bacteria and the plates were incubated in a greenhouse for colonies growing and observing the formation of inhibition zones. The results were promising, there efficiency of the studied material against the growth of bacterial colonies.

Keywords: Nanoparticles; Propolis; Chitosan; Thin films; Against bacteria