

Diante do exposto, percebe-se o potencial das nanopartículas de quitosana como agente floculante de microalgas utilizadas no tratamento de efluentes da cadeia de suínos. O sistema coloidal proposto apresentou como principal vantagem a não necessidade de ajuste do pH do meio (básico) antes da floculação e mantendo-se levemente ácido ao fim do processo, e também a ter uma capacidade total de precipitação superior a solução de quitosana. Vale destacar que estudos adicionais de caracterização das nanopartículas, bem como dos possíveis mecanismos que regem o processo de floculação observado, são necessários para consolidar essa abordagem como tecnologia inovadora para o setor.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Pesquisador Humberto Brandão (Embrapa Gado de Leite) pelo fornecimento das matérias-primas necessárias para preparação das nanopartículas de quitosana e ao Pesquisador Cauê Ribeiro (Embrapa Instrumentação) pelas análises de diâmetro das nanopartículas. O presente trabalho foi financiado pelo CNPq (407146/2013-0) e pela CAPES-EMBRAPA (001/2011).

REFERÊNCIAS

ANTHONY R.J., ELLIS J.T., SATHISH A., RAHMAN A., MILLER C.D. AND SIMS R.C. 2013 Effect of coagulant/flocculants on bioproducts from microalgae. *Bioresource and Technology*, 149, 65-70.

DE GODOS I., GUZMAN H.O., SOTO R., GARCÍA-ENCINA P.A., BECARES E., MUÑOZ R. AND VARGAS, V.A. 2011. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 102, 923-927.

FARID, M. S.; SHARIATI, A.; BADA KHSHAN, A.; ANVARIPOUR, B. Using nano-chitosan for harvesting microalga *Nannochloropsis* sp. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 555-559, 2013.

MATA T.M., MARTINS A.A. AND CAETANO N.S. 2010 Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217-232.

METCALF & EDDY INC., 1991. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse*. McGraw-Hill, Inc., New York.

RASHID N., REHMAN S.U. AND HAN J.I. 2013 Rapid harvesting of freshwater microalgae using chitosan. *Bioresource Technology*, 48, 1107-1110.

UDUMAN N., QI Y., DANQUAH M.K., FORDE G.M. AND HOADLEY A. 2010 Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2, 012701.

VANDAMME D., PONTES S.C.V., GOIRIS K., FOUBERT I., PINOY L.J.J. AND MUYLEAERT K. 2011 Evaluation of electro-coagulation-flocculation for harvesting marine and freshwater microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, 108, 2320-2329.

SIVAKAMI M.S., GOMATHI T., VENKATESAN J., JEONG H.S., KIM S.K., SUDHA P.N. 2013. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204-212.

ANÁLISE DA SOLUBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA PARA APLICAÇÃO COMO FONTE DE FÓSFORO

***Camila R. Sciena¹, Maria F. Santos², Cauê Ribeiro³, Daniel S. Corrêa³, Elaine C. Paris³**

¹Departamento de Química – UFSCar, São Carlos. ²Departamento de Biotecnologia e Produção Vegetal e Animal - UFSCar. ³Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa.

*carsciena@gmail.com

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

Resumo

A necessidade do uso de fertilizantes para o auxílio da produção agrícola associado ao alto índice de importação deste insumo pelo Brasil tem motivado o desenvolvimento científico e tecnológico de materiais ativos com desempenho elevado. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas de hidroxiapatita pelo método de coprecipitação, e o envelhecimento das mesmas por hidrotermalização. Deste modo, avaliou-se a solubilidade das nanopartículas obtidas em diferentes tempos de hidrotermalização, visando acompanhar a dependência da solubilidade em solução aquosa com os diferentes tamanhos médios e condições de cristalização. Os resultados obtidos para a hidroxiapatita indicaram que a variação no tempo de hidrotermalização não teve influência significativa nos diâmetros de partículas obtidas assim como em sua cristalização, entretanto, houve melhor definição da morfologia da partícula.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; Nanopartículas; Fósforo; Solubilidade.

ANALYSIS OF HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES SOLUBILITY FOR APPLICATION AS A PHOSPHORUS SOURCE

Abstract

The necessity for using fertilizer to favor the agricultural production associated with high import rates by Brazil have motivated the scientific and technological development of fertilizers with high performance. In this context, the present study aimed to the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles by co-precipitation method followed by the hydrothermal process. The nanoparticles solubility was evaluated at different times of hydrothermalization to monitor the dependence of this behavior in aqueous solution. The results indicated that the hydrothermal treatment used did not influence significantly the particle diameters and the crystallinity, however, there was better definition of their morphology.

Keywords: Hydroxyapatite; Nanoparticles; Phosphorus; Solubility

Publicações relacionadas: “Evaluation of hydroxyapatite nanoparticles solubility for application as a source of phosphorus” apresentação para o 16º Congresso Mundial de Fertilizantes do CIEC, 2014.

1 INTRODUÇÃO

Há uma grande necessidade de utilização de fertilizantes na produção agrícola Brasileira, sendo cerca de 70% destes compostos ativos são obtidos por importação.¹ Para a produção de fertilizantes fosfatados para o solo temos a produção de ácido fosfórico (H_3PO_4). Nesse processo tem-se a formação do fosfogesso (CaSO_4) como subproduto, que apresenta-se como um grande impacto ao meio ambiente, já que toneladas desse subproduto encontram-se estocados sem nenhum uso final (RUTHERFORD et al. 1994).

Nos últimos anos o fosfato de rocha tem sido avaliado para aplicação direta no solo como fertilizante (Khasawneh; Doll., 1978). Um dos fosfatos mais abundantes na natureza é a classe das apatitas, tornando-a altamente interessante para a aplicação mineral direta no solo, exceto pela sua baixa solubilidade (Chien; Menon, 1995). Dessa forma, metodologias que possibilitem o aumento da dissolução da mesma são de grande relevância.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como interesse sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) pelo método hidrotermal em diferentes períodos tempos para avaliar sua solubilidade e capacidade de liberação de fósforo (P) para o solo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de HAP foram sintetizadas pelo método de coprecipitação por via úmida e, em seguida, hidrotermalizadas por diferentes períodos de tempo com o propósito de avaliar o crescimento e cristalização das mesmas. Para isso, foram preparadas soluções de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e de fosfato ácido de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), respectivamente. A seguir, a segunda foi gotejada lentamente na primeira solução sob fluxo de nitrogênio (N_2) e pH 11 ajustado com hidróxido de amônio (NH_4OH), formando uma suspensão branca, que foi hidrotermalizada durante 12, 24 e 36 horas à 150°C. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.

Para a verificação da solubilidade das mesmas, 0,05 g de hidroxiapatita foi colocado em um be-

cker com 200 mL de água à temperatura controlada de 40°C. Posteriormente, alíquotas foram retiradas de acordo com o tempo (4, 8 12, 24 e 48 h). A solubilidade foi analisada através de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis pela complexação do fósforo pelo método azul de molibdênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No difratograma da Fig. 2 pode-se perceber que todas as amostras encontram-se monofásicas e cristalinas, sem a formação de fases secundárias indesejáveis. Verifica-se também, que não houve influência significativa na cristalização com o aumento do tempo de hidrotermalização em média e longa distância no retículo cristalino, que tenha sido detectada por DRX.

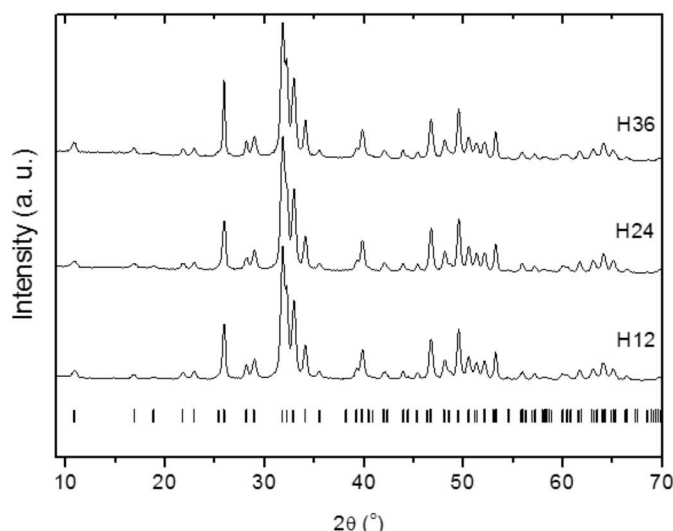


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras de hidroxiapatita sintetizadas em seus respectivos tempos de hidrotermalização.

O tamanho e a forma das nanopartículas de HAP foram analisados por MEV-FEG. As imagens e os histogramas de distribuição de tamanhos de partículas obtidos estão apresentados na Figura 2.

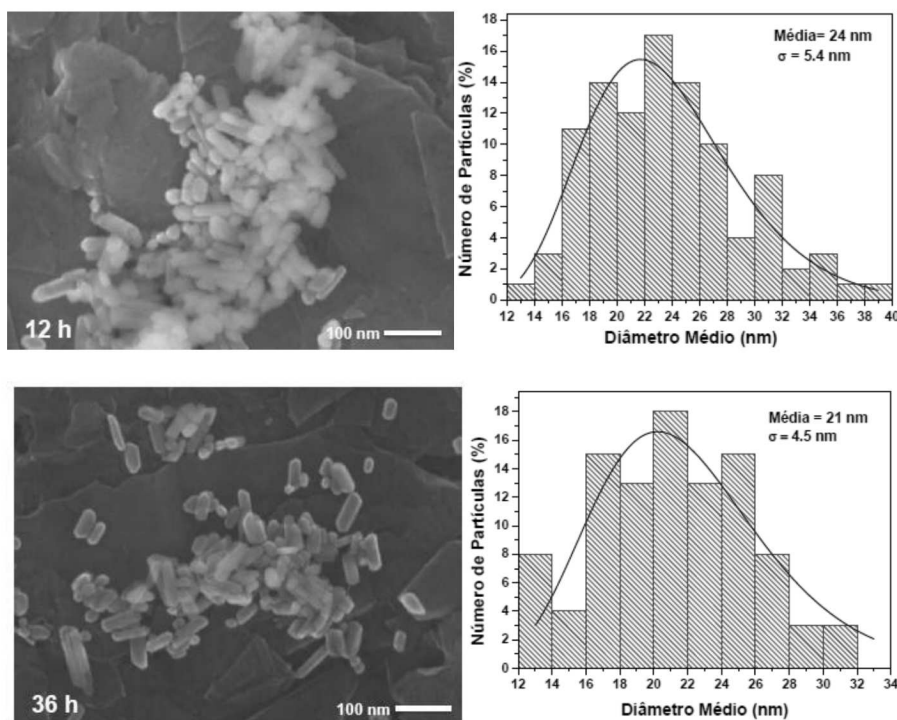


Figura 2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica das amostras de HAP na forma de pós e a respectiva distribuição do diâmetro médio de partículas.

Com as imagens obtidas por microscopia eletrônica foi possível observar os diâmetros médios das partículas sintetizadas. Nesses tamanhos mensurados, não houve variação significativa com o aumento do tempo de hidrottermalização. Contudo, houve uma melhor definição dos bastonetes. Vê-se nos histogramas que menores períodos de hidrottermalização acarretam uma faixa de diâmetros mais larga do que a apresentada em um tempo mais longo no reator hidrottermal.

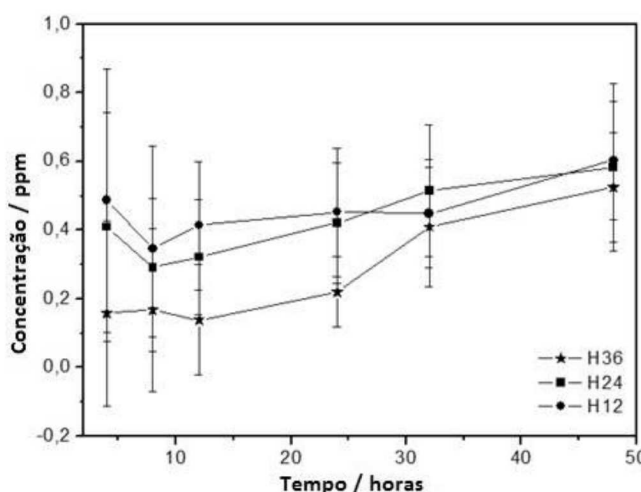


Figura 3. Solubilização das nanopartículas de hidroxiapatita de acordo com o tempo.

A Figura 3 foi obtida por intermédio de medidas de absorbância na região do ultravioleta-visível, empregando-se o método azul de molibidênio na quantificação de fósforo liberado pelas nanopartículas de HAP em função do tempo. É possível observar que o tempo de processo hidrottermal não apresentou influência significativa na concentração de fósforo em solução.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, concluiu-se que o tempo de hidrottermalização não apresenta uma influência significativa no diâmetro médio das nanopartículas de hidroxiapatita e no processo de cristalização do material. Deste modo, é possível concluir que são preferidos períodos mais curtos de tratamento hidrotérmico, uma vez que não há diferença significativa na HAP nanopartículas solubilidade.

AGRADECIMENTOS

Embrapa Instrumentação, CAPES, CNPq e FAPESP

REFERÊNCIAS

Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>>. Acesso em: 9 jul. 2014.

Rutherford, P. M., Dudas, M. J., & Samek, R. A. (1994). Environmental impacts of phosphogypsum. *Science of the Total Environment*, 149(1), 1-38.

Khasawneh, F. E., and E. C. Doll. "The use of phosphate rock for direct application to soils." *Adv. Agron* 30.1 (1978): 159-206.

Chien, S.H., Menon, R.G., Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. *Fert. Res.*, 1995. **41**(3): p. 227-234.